

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 OCTOBRE 1915.

PRÉSIDENTE DE M. P. APPELL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. P. APPELL s'exprime en ces termes :

MES CHERS CONFRÈRES,

Mercredi soir, notre Président me faisait porter le billet suivant :

« Je viens d'avoir la très grande douleur de voir Championnière mourir subitement, après avoir donné lecture de son discours pour samedi. Il va m'être impossible de présider à la cérémonie mortuaire, et je n'irai pas à la séance de lundi. »

L'Académie tout entière éprouve la même douleur que son Président, dont l'absence témoigne du coup profond porté à ses affections les plus chères, de maître et d'ami.

Lucas-Championnière avait accepté, avec sa bonne humeur et sa bonne volonté habituelles, de représenter notre Compagnie à la séance publique des cinq Académies. Dans la réunion préparatoire de mercredi dernier, il lut son discours sur la *Trépanation préhistorique*, puis, soudain, s'affaissa, terrassé par un mal que sa belle activité et son apparence d'excellente santé ne laissaient pas soupçonner. Il est mort, comme un soldat à son poste, donnant à ses devoirs d'Académicien ses dernières paroles et son dernier effort.

L'œuvre entreprise par Lucas Championnière, dès sa jeunesse, et poursuivie par lui sans relâche, a été l'entière rénovation de la pratique chirurgicale, par l'application des doctrines scientifiques dues à Pasteur. A

vingt-six ans, après avoir étudié les travaux et fréquenté le service du chirurgien Lister, Championnière se fit, à Paris, l'apôtre et le propagateur des nouvelles méthodes qui, en supprimant l'infection des plaies, ont donné la sécurité dans les opérations les plus graves et ont permis à la chirurgie moderne les hardiesses dont il a lui-même fourni les premiers exemples. Toute sa vie a été consacrée au développement méthodique de cette grande idée initiale. Ses travaux peuvent se résumer sous trois aspects principaux : d'abord l'exposé et la diffusion de la théorie antiseptique, par l'enseignement oral, par les publications, par l'exemple ; puis l'établissement de techniques scientifiques pour un grand nombre d'opérations déjà essayées, mais abandonnées comme trop dangereuses avec les anciens procédés ; enfin, la réalisation d'opérations entièrement nouvelles et de procédés thérapeutiques nouveaux qui, d'abord vivement contestés, ont aujourd'hui pris rang dans la pratique de tous les pays : tels sont, entre autres, le traitement des fractures par le mouvement et tout un ensemble de belles recherches, qui ont inauguré la chirurgie cérébrale moderne, en faisant partir de notre pays une branche nouvelle de la Science.

Notre confrère a été un grand savant, un grand initiateur, un bienfaiteur de l'humanité ; nous l'avons connu, trop brièvement hélas, comme un homme bon et serviable, dont l'aspect robuste et ouvert dénotait une solide constitution, permettant d'espérer, pour lui, comme pour nous, de longs jours d'activité bienfaisante.

Lucas-Championnière faisait partie des Sociétés chirurgicales les plus illustres du monde entier. Avec lui disparaît une des plus pures gloires de notre pays, un des savants français les plus respectés à l'étranger ; son nom vivra, dans l'histoire des Sciences, comme celui de l'un des principaux fondateurs de la Chirurgie moderne.

ASTRONOMIE. — *Sur un dispositif de spectrographe à réseau objectif propre à la mesure des vitesses radiales.* Note de M. MAURICE HAMY.

L'idée de l'appareil dont il s'agit repose sur une formule des réseaux plans que je vais établir.

Dans le but de fixer l'esprit, j'admettrai que le réseau employé agit par réflexion.

Appelons ϕ l'inclinaison d'un faisceau parallèle de lumière de longueur d'onde λ sur un plan P , perpendiculaire aux traits du réseau ; ω l'angle

inférieur à un droit, en valeur absolue, compris entre un premier plan P_2 parallèle à la fois aux traits du réseau et aux rayons lumineux incidents et un second plan P_3 parallèle aux traits du réseau et normal à ce réseau.

Les rayons diffractés par le réseau sont : 1° inclinés de l'angle $-\psi$ sur le plan P_1 ; 2° parallèles à des plans P_4 perpendiculaires au plan P_1 et faisant avec le plan P_3 des angles θ fournis par la relation rigoureuse

$$(1) \quad \sin \theta + \sin \omega = \frac{k\lambda}{(a+b) \cos \psi},$$

dans laquelle $a+b$ désigne la distance des centres d'un trait opaque et d'un trait réfléchissant consécutifs du réseau et k un entier positif ou négatif dont les diverses valeurs correspondent aux spectres multiples fournis par l'instrument.

Considérons deux spectres relatifs aux valeurs k_1 et k_2 de k et les directions θ_1, θ_2 correspondantes. On a, en vertu de l'équation (1),

$$\sin \theta_1 + \sin \omega = \frac{k_1 \lambda}{(a+b) \cos \psi},$$

$$\sin \theta_2 + \sin \omega = \frac{k_2 \lambda}{(a+b) \cos \psi};$$

d'où

$$(2) \quad \sin \theta_2 - \sin \theta_1 = \frac{(k_2 - k_1) \lambda}{(a+b) \cos \psi},$$

équation indépendante de ω .

Soit maintenant un second faisceau monochromatique de longueur d'onde λ' voisine de λ , faisceau incliné du même angle ψ sur le plan P_1 , mais pouvant ne pas être parallèle au plan P_2 . On aura pour le second faisceau

$$(2') \quad \sin \theta'_2 - \sin \theta'_1 = \frac{(k_2 - k_1) \lambda'}{(a+b) \cos \psi}.$$

Des relations (2) et (2') on déduit la suivante :

$$\cos \frac{\theta'_2 + \theta_2}{2} \sin \frac{\theta'_2 - \theta_2}{2} - \cos \frac{(\theta'_1 + \theta_1)}{2} \sin \frac{\theta'_1 - \theta_1}{2} = \frac{(k_2 - k_1)(\lambda' - \lambda)}{2(a+b) \cos \psi},$$

sur laquelle est fondée la théorie du spectrographe dont je veux parler maintenant.

Je suppose qu'on dispose d'un réseau donnant deux spectres de même intensité, pour une incidence convenable.

Devant ce réseau, installons deux chambres photographiques propres à

enregistrer les spectres en question. Sur le bâti de la monture, on fixera :
 1° un chercheur destiné à suivre l'astre dont on veut avoir la vitesse radiale;
 2° un collimateur muni d'un miroir pouvant être écarté et remis en place à volonté (la stabilité complète de ce miroir n'est pas nécessaire). La fente du collimateur doit être tournée de façon à se présenter à peu près parallèlement aux traits du réseau, après réflexion sur le miroir; le miroir lui-même, une fois amené dans la position d'utilisation, doit être orienté de façon à envoyer le faisceau issu du collimateur dans une direction voisine de celle de l'axe du chercheur.

Voyons comment un pareil dispositif peut servir à la détermination des vitesses radiales des étoiles. Supposons d'abord le spectrographe parfaitement rigide. On verra ensuite comment on doit opérer dans l'hypothèse contraire.

L'appareil étant installé sur un support équatorial, dirigeons-le sur l'étoile à étudier et maintenons l'image en place dans le chercheur, en agissant sur les organes de rectification du support. La pose faite, amenons le miroir dans la position d'utilisation et éclairons la fente avec une source de comparaison donnant un spectre bien connu. La seconde pose terminée, on se trouve en possession de deux clichés portant chacun deux spectres permettant d'obtenir la solution du problème que nous avons en vue, problème qui revient à déterminer λ connaissant λ' .

Choisissons, en effet, une raie déterminée du spectre stellaire sur les clichés 1 et 2 et une raie de comparaison voisine.

Mesurant micrométriquement, sur chacun des deux clichés, la distance des raies en question, on en déduit les valeurs précises des petites différences $\theta'_2 - \theta_2$ et $\theta'_1 - \theta_1$. Le petit angle ψ étant connu, d'après la position des spectres sur les clichés, l'équation (3) permet de calculer λ en fonction de λ' , si l'on possède les valeurs approchées de $\cos \frac{\theta'_2 + \theta_2}{2}$ et de $\cos \frac{\theta'_1 + \theta_1}{2}$.

Il y a deux moyens de déterminer ces cosinus.

En premier lieu, les données de construction du spectrographe étant connues, après étude préalable de l'appareil, l'incidence sur le réseau des rayons émanant de l'étoile est elle-même connue, au moins approximativement. L'emploi de la formule (1) permet donc de déterminer θ_2, θ_1 ; θ'_2 et θ'_1 , sont ensuite déterminés, en ajoutant à θ_2 et θ_1 , les différences mesurées ci-dessus.

Mais on peut procéder autrement.

Mesurons micrométriquement deux raies de comparaison assez éloignées et pouvant d'ailleurs faire partie de spectres d'ordres différents fournis par

le réseau. Appelons α la distance angulaire des deux raies, distance connue d'après ces mesures, on a :

$$\text{pour la première raie} \quad \sin \theta_1 + \sin \omega = \frac{k_1 \lambda_1}{(a+b) \cos \psi};$$

$$\text{pour la seconde raie} \quad \sin(\theta_1 + \alpha) + \sin \omega = \frac{k_2 \lambda_2}{(a+b) \cos \psi};$$

d'où

$$\cos\left(\theta_1 + \frac{\alpha}{2}\right) = \frac{k_2 \lambda_2 - k_1 \lambda_1}{2(a+b) \cos \psi \sin \frac{\alpha}{2}}.$$

Cette équation fera connaître θ_1 . Mais, pour avoir de bons résultats, en opérant de la sorte, il faut que l'angle α dépasse plusieurs degrés. Autrement, une petite erreur sur α entraînerait une erreur de quelque importance sur la valeur de $\cos\left(\theta_1 + \frac{\alpha}{2}\right)$.

On peut, au surplus, augmenter la précision en comparant la raie de longueur d'onde λ_1 à plusieurs autres raies connues, comme il vient d'être dit.

Ce qui précède suppose, comme nous l'avons dit, que le spectrographe demeure invariable pendant les opérations. Or, même en maintenant le réseau à température constante, il peut arriver qu'il n'en soit pas tout à fait ainsi. Par ailleurs, l'incidence des rayons de l'étoile sur le réseau change constamment, bien qu'on s'efforce de maintenir l'image immobile dans le chercheur.

Pour obvier à ces inconvénients, il faut fractionner les durées d'exposition du spectre de l'étoile et du spectre de comparaison, et avoir soin de croiser les poses partielles de l'un et l'autre spectre.

Dans ces conditions, les raies de chacun des spectres inscrits sur les clichés correspondent à une sorte de moyenne des positions successives qu'elles occupent dans les intervalles de temps pendant lesquels le spectrographe demeure invariable, ainsi que son orientation par rapport à l'étoile.

On peut admettre que, dans des images de cette nature, on pointera le centre de gravité des positions successives (les intensités des images composantes tenant lieu des masses).

Il est aisé de voir que l'équation (3) est applicable à ces centres de gravité. Pour l'établir, il suffit de montrer que l'équation (2) jouit elle-même de cette propriété.

Désignons par Θ et H les angles analogues à θ_1 et θ_2 , figurant dans l'équation (2), angles relatifs au centre de gravité des images. Pendant la

première pose, durant laquelle l'incidence est supposée être demeurée constante, les angles de diffraction seront Θ_1 et H_1 très voisins de Θ et H ; pendant la seconde pose, les angles de diffraction seront Θ_2 et H_2 très voisins de Θ et H , etc. Or, en appliquant l'équation (2) à ces divers angles, on a

$$\sin \Theta_1 + \sin H_1 = \frac{k\lambda}{(a+b)\cos\psi},$$

$$\sin \Theta_2 + \sin H_2 = \frac{k\lambda}{(a+b)\cos\psi},$$

.....

ou

$$\sin \Theta + \sin H - \frac{k\lambda}{(a+b)\cos\psi} + \cos \Theta d\Theta_1 + \cos H dH_1 = 0,$$

$$\sin \Theta + \sin H - \frac{k\lambda}{(b+b)\cos\psi} + \cos \Theta d\Theta_2 + \cos H dH_2 = 0,$$

.....

Multipliant la première équation par un facteur m_1 proportionnel à l'intensité de l'image fournie par la première pose partielle, la seconde équation par un facteur m_2 proportionnel à l'intensité de l'image fournie par la seconde pose partielle, etc., et faisant la somme des équations, il vient

$$(m_1 + m_2 + \dots) \left[\sin \Theta + \sin H - \frac{k\lambda}{(a+b)\cos\psi} \right] + \cos \Theta \sum m_i d\Theta_i + \cos H \sum m_i dH_i = 0.$$

Or, en vertu de notre hypothèse, les Σ sont nuls, puisque Θ et H sont relatifs au centre de gravité. L'équation se réduit donc à

$$\sin \Theta + \sin H = \frac{k\lambda}{(a+b)\cos\psi}. \quad \text{C. Q. F. D.}$$

Il résulte de là que tout ce qui a été dit ci-dessus, en supposant le spectrographe invariable, s'applique encore au cas où il subit de très petites déformations, à condition de fractionner suffisamment les temps d'exposition de la plaque sensible et en croisant les poses partielles relatives au spectre de l'étoile et au spectre de comparaison. Il convient de faire remarquer, d'après ce qui a été dit à propos de l'équation (2), que les petites variations d'incidence relatives au spectre de l'étoile peuvent être tout à fait indépendantes des petites variations d'incidence relatives au spectre de comparaison, sans infirmer en rien cette conclusion. C'est pourquoi peut-on ne pas se préoccuper des dérangements minimes que le miroir subit dans

sa monture, au cours des opérations, bien qu'il y ait lieu pratiquement de le monter de façon qu'il reprenne sa place, aussi exactement que possible, chaque fois qu'on l'utilise pour exécuter les poses partielles du spectre de comparaison.

L'application de la méthode exposée ci-dessus serait grandement facilitée en faisant emploi d'un réseau fournissant seulement deux bons spectres symétriques sous l'incidence sensiblement normale. Avec un pareil instrument, de grande surface comme ceux qu'on arrive à construire aujourd'hui, on réaliserait un appareil présentant, au point de vue lumineux, de sérieux avantages sur le spectroscopie à fente, pour la détermination des vitesses radiales et permettant d'opérer simultanément sur plusieurs étoiles. Cet appareil serait d'ailleurs exempt des difficultés inhérentes à l'emploi du prisme objectif, dans cet ordre de recherches, difficultés qui ont été récemment résumées et discutées, dans un intéressant Mémoire⁽¹⁾, par M. F. Schlesinger.

SPECTROSCOPIE. — *Lois relatives à la structure des spectres de bandes et aux perturbations de leurs séries arithmétiques.* Note de MM. **H. DESLANDRES** et **L. D'AZAMBUJA**.

I. L'un de nous a consacré plusieurs années à l'étude des spectres de bandes et à la recherche des lois qui régissent la répartition des bandes et raies composantes⁽²⁾. Le sujet vaut la peine qu'on s'y arrête, puisque le spectre de bandes est l'un des deux modes de vibrations de la matière gazeuse, le second mode étant le spectre de lignes.

De ces deux modes vibratoires, le spectre de lignes, qui est le plus simple, a été le plus étudié. Les raies, peu nombreuses, sont, avec la plupart des corps simples, groupées en doublets et triplets qui sont répartis

⁽¹⁾ *Proceedings American Philosophical Society*, 1913.

⁽²⁾ Voir DESLANDRES, *Comptes rendus*, t. 100, 1885, p. 854; t. 101, 1885, p. 1256; t. 103, 1886, p. 376; t. 104, 1887, p. 972; t. 106, 1888, p. 842; t. 110, 1890, p. 742; *Annales de Physique et Chimie*, t. XV, 1888, p. 5; *Journal de Physique*, t. X, 1891, p. 276; *Comptes rendus*, t. 113, 1891, p. 307; t. 134, 1902, p. 747; t. 137, 1903, p. 457 et 1013; t. 138, 1904, p. 317; t. 139, 1904, p. 584 et 1174, et t. 140, 1905, p. 917; la dernière Note étant en collaboration avec d'Azambuja.

suivant une loi générale indiquée par la formule ci-dessous :

$$N = A \left(\frac{1}{(m + \alpha)^2} - \frac{1}{(n + \beta)^2} \right),$$

N étant le nombre de vibrations, A, α, β des constantes, m et n des nombres entiers successifs (d'après Balmer, Rydberg, Kayser et Runge, Ritz, etc.).

Les spectres de bandes, en général faibles et formées de raies nombreuses très rapprochées, exigent des appareils puissants pour leur résolution complète en raies fines; ils ont été négligés pendant longtemps. D'après les recherches de Deslandres, ils sont aussi, comme les précédents, formés par la répétition de doublets, de triplets, ou même de groupements plus complexes, mais cette répétition est réglée par des lois différentes, condensées dans la formule suivante :

$$N = f(n^2, p^2) + (m + \alpha)^2 + B(n + \beta)^2 + \varphi(p^2),$$

f étant une fonction non encore déterminée et φ une fonction qui, dans certains cas, a la forme simple $C(p + \gamma)^2$; $B, C, \alpha, \beta, \gamma$ étant des constantes; m, n, p étant les nombres entiers successifs ⁽¹⁾.

La figure 1, qui reproduit un dessin inséré déjà dans les *Comptes rendus* de 1887 (t. 104, p. 974), donne une vue d'ensemble de l'un de ces spectres, obtenu avec une faible dispersion qui ne résout pas les bandes en raies fines. Ce spectre, appelé le deuxième groupe de bandes de l'azote, peut être présenté comme le type des spectres de bandes et est le premier sur lequel on ait reconnu les lois simples de distribution des raies et des bandes.

Ces lois, reconnues par l'observation pure, peuvent être résumées brièvement de la façon suivante : Les raies d'une même bande, les bandes d'un même spectre sont divisibles en séries dont les intervalles croissent en progression arithmétique. Ces propriétés sont indiquées dans la formule par ce fait que les paramètres n et p y entrent au carré, et se trouvent non plus au dénominateur, comme dans la formule des spectres de lignes, mais au numérateur. Deux valeurs particulières de n et p donnent la tête ou raie origine d'une bande et les valeurs successives de m donnent ensuite la bande elle-même.

Dans le groupe de l'azote étudié ici, le paramètre p a cinq valeurs, et ces

(1) Chacune de ces deux formules s'applique seulement à la répétition de raies simples. Si le spectre est formé de triplets, on a trois formules très voisines, mais distinctes.

cinq valeurs, combinées avec douze valeurs de n , donnent cinq séries de bandes, qui sont en progression arithmétique et superposables, avec une raison commune égale à $\frac{B}{2}$. Elles sont représentées séparées dans les cases I à V de la figure 1, avec les intervalles égaux des cinq séries.

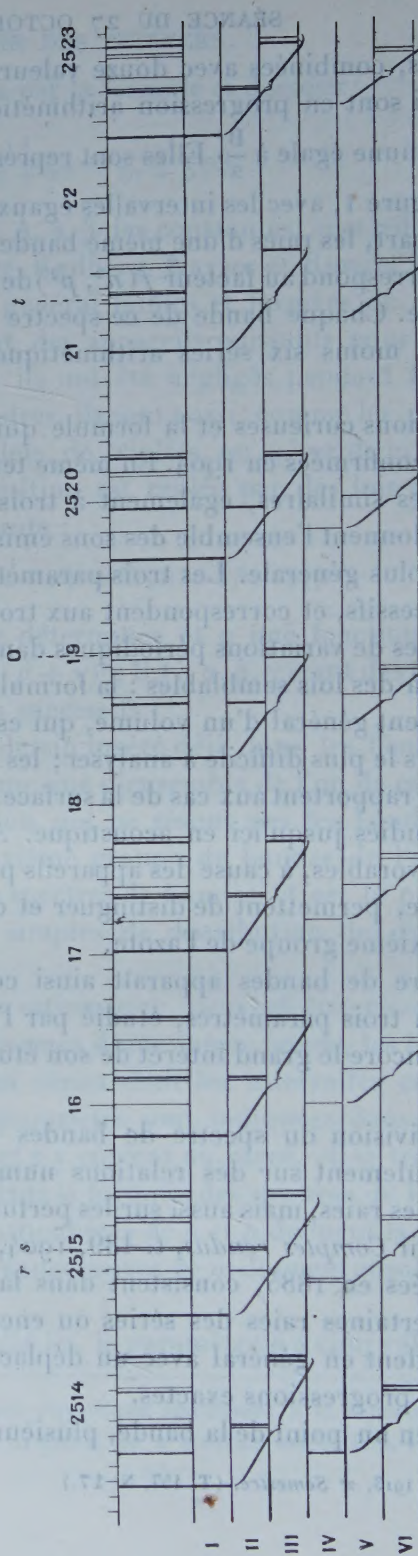
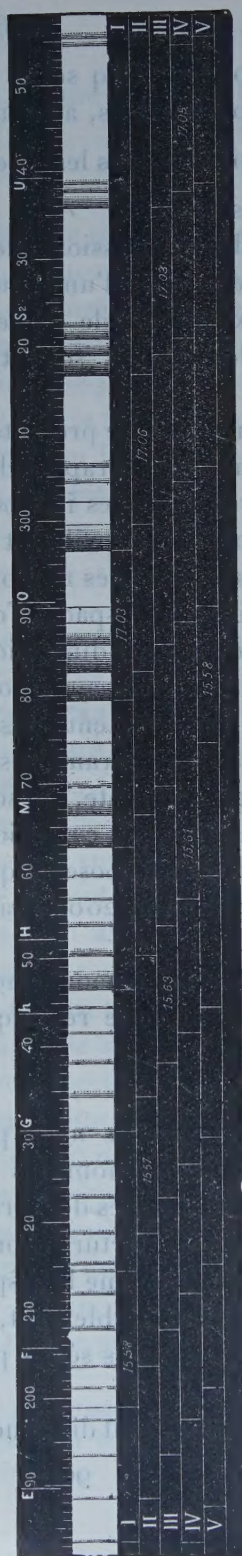
D'autre part, les raies d'une même bande forment des progressions, dont la raison correspond au facteur $f(n^2, p^2)$ de la formule et varie d'une bande à la suivante. Chaque bande de ce spectre offre deux groupes de triplets, et donc au moins six séries arithmétiques, dont les raisons sont très voisines.

Ces divisions curieuses et la formule qui les résume ont été présentées en 1887 et confirmées en 1904. En même temps la formule a été rapprochée des formules similaires, également à trois paramètres variables indépendants, qui donnent l'ensemble des sons émis par un corps solide vibrant de la façon la plus générale. Les trois paramètres ont les valeurs des nombres entiers successifs, et correspondent aux trois dimensions de l'espace. Tous les problèmes de variations périodiques dans un espace à trois dimensions conduisent à des lois semblables : la formule à trois paramètres correspond au mouvement général d'un volume, qui est le cas le plus fréquent dans la nature, mais le plus difficile à analyser ; les formules à deux paramètres et à un seul se rapportent aux cas de la surface et de la ligne vibrante, qui sont les seuls étudiés jusqu'ici en acoustique. Avec la lumière, les conditions sont plus favorables, à cause des appareils puissants dont on dispose, et qui, par exemple, permettent de distinguer et de séparer environ 20000 raies dans le deuxième groupe de l'azote.

Le spectre de bandes apparaît ainsi comme le premier mouvement vibratoire à trois paramètres, étudié par l'expérience, et cette remarque augmente encore le grand intérêt de son étude.

II. La division du spectre de bandes en séries naturelles n'est pas appuyée seulement sur des relations numériques entre les nombres de vibrations des raies, mais aussi sur les perturbations particulières des séries de raies (voir *Comptes rendus*, t. 139, 1904, p. 1176). Ces perturbations, déjà signalées en 1885, consistent dans la diminution ou même la disparition de certaines raies des séries ou encore dans leur dédoublement, et elles coïncident en général avec un déplacement des raies des séries par rapport aux progressions exactes.

Parfois, en un point de la bande, plusieurs raies voisines sont diminuées



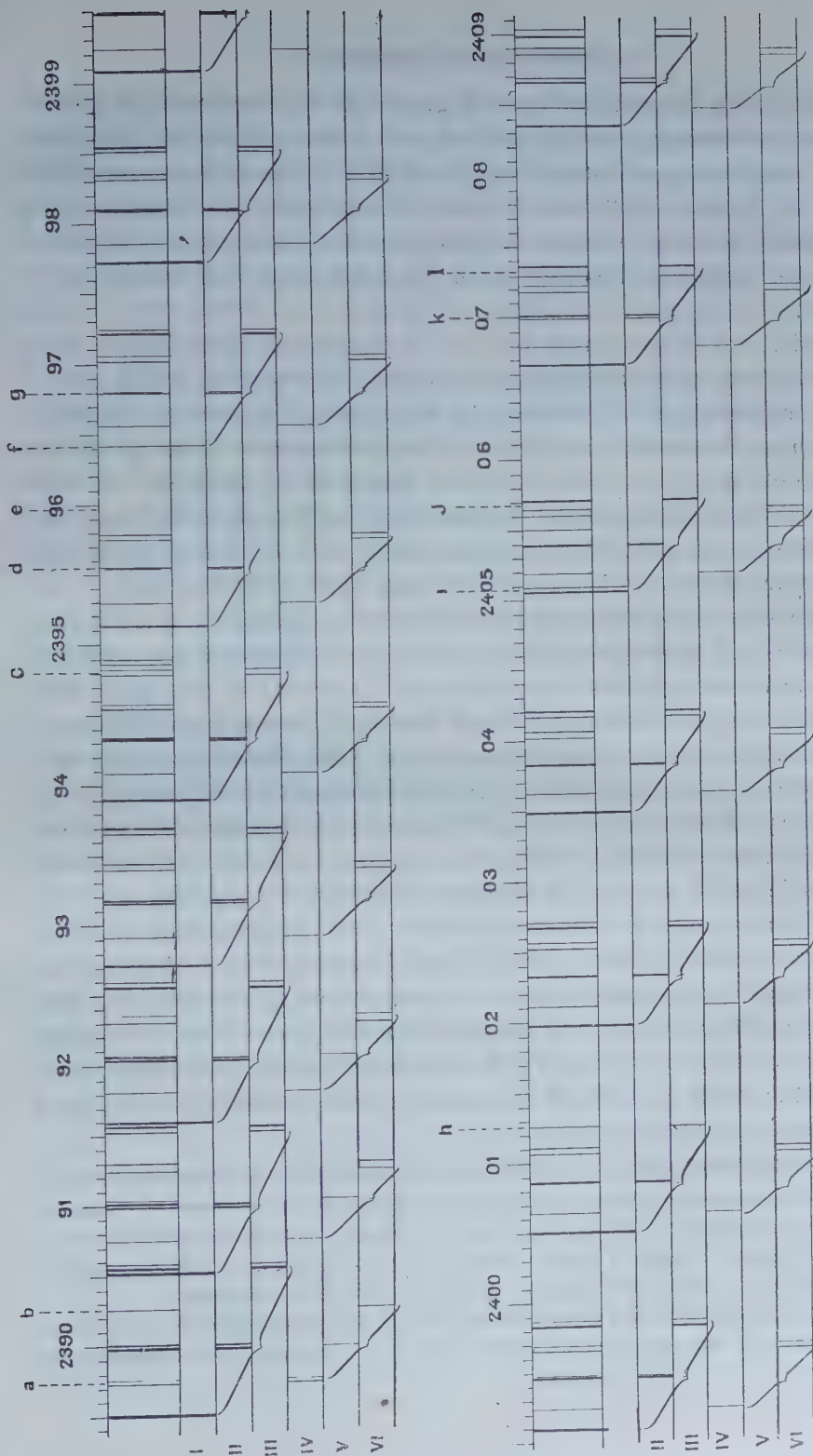


Fig. 2. — Queue de la bande λ 4201.6 N 2380.0 de la case III de la figure 1, en nombres de vibrations (N) et résolue en raies fines avec une très forte dispersion. Au-dessous les cases de I à VI contiennent les six séries arithmétiques qui comprennent toutes les raies de la bande. Les raies anormales ou perturbées, c'est-à-dire affaiblies ou dédoublées, sont indiquées par des lettres. Cette figure doit être rapprochée du dessin des *Comptes rendus* de 1904 (t. 138, p. 321) qui donne une autre bande du même spectre, obtenue avec une dispersion moindre.

Note. — On distingue dans ces bandes des grands triplets et des petits triplets. Ces derniers apparaissent surtout lorsque le gaz est à haute pression.

ou manquantes, et la partie brillante dégradée de la bande offre alors une ligne noire. Ainsi, dans le spectre de la figure 1, non résolu en raies fines, toutes les bandes de la troisième série (case III) ont deux lignes noires de ce genre; les bandes de la série IV en ont une seule. Ces bandes se distinguent ainsi à première vue des autres bandes du spectre avec une faible dispersion, et c'est par elles que la loi de distribution des bandes a été découverte.

Les bandes des autres cases ont des particularités semblables, mais visibles seulement avec une grande dispersion, et, en 1904, Deslandres a posé la loi suivante : « Les bandes qui dépendent d'une même valeur du paramètre p ont les mêmes irrégularités et perturbations ». Cette propriété est curieuse et, quand on y réfléchit, fort importante : jusqu'ici elle a été présentée très brièvement; nous donnons aujourd'hui les résultats d'une étude précise de ces perturbations, poursuivie dans ces dernières années avec des appareils plus puissants que ceux employés en 1886 et 1904.

La progression des appareils a eu une influence frappante sur la reconnaissance du spectre. En 1885, on a seulement un spectrographe à deux prismes ou à réseau, avec une chambre longue au plus de 1^m, et l'on distingue dans chaque bande la répétition de triplets qui forment trois séries arithmétiques très voisines. En 1904, le spectrographe est à réseau de 4 pouces et à retour de rayon avec chambre de 2^m,50, et l'on trouve non plus une série de triplets, mais deux séries de triplets enchevêtrés, représentées dans un dessin des *Comptes rendus* (t. 138, p. 321), soit en tout six séries de raies numérotées de I à VI, la série III étant même formée de doublets.

En 1911, on a remplacé la chambre de 2^m,50 par des chambres de 5^m et même de 7^m, et surtout on a substitué au réseau un train de trois grands prismes de flint ou un grand prisme de spath. La dispersion est bien plus grande, et le progrès réalisé est indiqué dans les figures 2 et 3 ci-dessus, qui représentent la bande $\lambda 4201,6$ N 2380,0 de la série de bandes III de la figure 1 et la bande $\lambda 3998,5$ N 2500,9 de la série de bandes II et doivent être rapprochées du dessin de 1904 (1).

Les séries de raies qui composent chaque bande sont séparées comme

(1) La bande du dessin de 1904 est une bande différente, qui appartient à la série I (case I) de la figure 1; c'est la bande ultraviolette $\lambda 3577$ N 2795,5. Mais toutes les bandes de ce spectre sont semblables et ont la même structure générale.

Les nombres de vibration des figures (2) et (3) ne sont pas absolus et sont seulement provisoires. Ils sont appuyés sur des mesures faites en 1904 avec l'aide de Kanapell.

dans le dessin de 1904; mais, pour montrer les nouveaux détails, il a fallu employer une échelle quatre fois plus grande et donner seulement la queue des bandes. A cette échelle, la bande entière aurait occupé une trop grande place, et le spectre entier aurait une longueur de 38^m.

Si l'on compare au dessin de 1904, on constate que la série de raies III n'est pas la seule à avoir des raies doubles; les séries de raies II et VI ont aussi la même structure, et plusieurs raies des autres séries sont nettement doubles (¹).

Cependant Hermesdorf en 1903, Lawton en 1907, avec de grands réseaux concaves de 6 pouces, et, récemment, Hamy avec son interféromètre (²) ont trouvé dans ces bandes seulement des raies simples. Mais leurs appareils ne donnent bien que les raies fortes; les raies faibles peuvent échapper. Or, en général, ces doublets ont des composantes d'éclat inégal, dans le rapport de 1 à 3, et avec cette particularité que les doublets d'une même série, qui se suivent, ont alternativement leur raie forte du côté rouge et du côté violet. Il est probable que, conformément à la prévision de 1904, une dispersion encore plus forte montrera la duplicité de toutes les raies.

Les appareils actuels assurent aussi une étude meilleure des perturbations. Dans la bande N 2380, qui est une bande de la série de bandes III de la figure 1, les raies marquées *c*, *d*, *e*, *f*, *g* sont affaiblies; d'où le trou qui a été constaté dans la bande avec une faible dispersion, et qui a conduit à la loi de distribution. Plus loin, la raie *h* est fort affaiblie; puis les raies *a*, *i*, *k*, *l* sont des doublets anormaux; enfin les raies *b* et *j* sont simples au lieu d'être doubles.

Or, et c'est là un point sur lequel nous insistons, les autres bandes de la série de bandes III, au nombre de 9, qui dépendent de la même valeur du paramètre *p*, ont les mêmes perturbations, séparées par les mêmes intervalles et aux mêmes triplets. Les dix bandes de la série IV offrent le même phénomène dans des conditions identiques (³).

(¹) Ces dédoublements ont leur importance, car on est porté à admettre que le nombre des séries arithmétiques de la bande est égal au nombre des atomes.

(²) HERMESDORF, *Annalen der Physik*, t. XI, 1903, p. 161; SAWTON, *American Journal of Science*, t. XXIV, 1907, p. 101; HAMY, *Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 254.

(³) Les séries de bandes du spectre et les séries de raies de chaque bande sont représentées dans des cases distinctes, qui sont numérotées de la même manière de I à VI; d'où une certaine confusion. Aussi spécifions-nous s'il s'agit de séries de

La figure 2 donne une bande de la série de bandes II et ses perturbations, qui exigent une grande dispersion. Les raies r , s , o et t sont anormalement doubles, et, en dehors du dessin, la raie la plus réfrangible du huitième triplet après la raie t est très affaiblie. Toutes ces particularités se retrouvent à la même place, aux mêmes triplets, dans les neuf bandes de la série II.

En résumé, les cinq séries de bandes, des cases I à V de la figure 1, qui correspondent aux cinq valeurs du paramètre p et qui comprennent toutes les bandes du spectre, sont, à tous égards, des séries naturelles (¹). La loi des perturbations, énoncée ci-dessus et bien reconnue pour le deuxième groupe de l'azote, a été vérifiée aussi avec le groupe négatif de l'azote, et, dans un premier examen, elle a paru également applicable à d'autres spectres de bandes; mais la vérification précise, qui exige une grande dispersion, est nécessairement longue.

D'autre part, Henri Becquerel et Deslandres ont annoncé, en 1898, que les raies du deuxième groupe de l'azote, émises dans un champ magnétique, ne subissent pas la division Zeeman. Puis, récemment, Fortrat (*Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 1461) a étudié ces mêmes raies dans un champ magnétique plus puissant (jusqu'à 48000 gauss) et a trouvé que les raies étaient, non divisées, mais déplacées, et que les doublets étroits se réunissaient en une raie unique. Il cite en particulier un doublet assez large de la bande ultraviolette $\lambda 3159$ N3166, la dernière de la case II (*fig. 1*); or ce doublet correspond justement au doublet anormal t de la queue de la bande N2500,5, représentée dans la figure 3. Il est probable que tous les doublets similaires des autres bandes de la même série (case II de la figure 1) présentent aussi le même phénomène.

L'étude avec une forte dispersion des anomalies offertes par les séries de raies, d'une part, contribue à nous faire connaître la structure générale du spectre, et, d'autre part, révèle des raies irrégulières, déviées dans le spectre ordinaire, et probablement aussi les plus déviables par le champ magnétique ou la pression.

bandes ou de séries de raies. Les séries de bandes se trouvent dans la figure 1 seule, et les séries de raies dans le dessin de 1904 et dans les figures 2 et 3.

(¹) Dans les cinq séries de bandes, les largeurs des triplets ont aussi des différences qui sont caractéristiques.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réfraction et rotation magnétique des composés à fonction acétylénique*. Note de MM. CH. MOUREU, P.-TH. MULLER et J. VARIN.

Il y a quelques années, l'un de nous publiait un Mémoire sur la réfraction et la dispersion moléculaires des composés à fonction acétylénique ⁽¹⁾. On mettait en évidence, dans cette étude, l'influence qu'exerce sur l'exaltation de la réfraction moléculaire la proximité plus ou moins grande de la triple liaison et des autres radicaux négatifs ou peu saturés.

Il était intéressant d'entreprendre un travail analogue en mesurant la rotation magnétique de certaines molécules acétyléniques. Le pouvoir rotatoire magnétique présente, en effet, de grandes analogies avec la réfraction, et ces deux propriétés optiques offrent fréquemment un parallélisme remarquable. Analogie n'est pourtant pas identité. Comment va se répercuter sur la rotation magnétique la conjugaison de la triple liaison et des radicaux non saturés ?

Pour faciliter la comparaison, nous avons uniformisé autant que possible la technique et le calcul de nos mesures. Celles-ci ont été exécutées en lumière jaune du sodium et à la température invariable de 25°, aussi bien pour la réfraction que pour la rotation magnétique. Le même échantillon a servi dans les deux cas, et, quand nous étions obligés de dissoudre l'un de nos corps (dans l'alcool absolu), nous avons soin d'employer la même solution pour toutes les mesures.

La réfraction est calculée, comme d'habitude, par la formule de Lorenz-Lorentz, et la réfraction théorique est obtenue à l'aide du nouveau Tableau publié récemment par Roth et Eisenlohr ⁽²⁾, sauf cependant pour la valeur de la triple liaison; nous avons tiré celle-ci des indices de réfraction et densités de l'œnanthylidène et du caprylidène de M. Moureu ⁽³⁾, à cause de la grande pureté des échantillons :

	Trouvé.	Calculé.	Différence.
OE ⁺ nanthylidène.....	32,490	30,125	2,365
Caprylidène.....	37,064	34,743	2,321

(1) CH. MOUREU, *Annales de Chimie et de Physique*, 8^e série, t. VII, 1906, p. 536.

(2) *Refraktometrisches Hilfsbuch*, 1911, p. 128.

(3) CH. MOUREU, *loc. cit.*, p. 542.

La moyenne 2,343 sera pour nous l'incrément relatif à la triple liaison. Il est clair que l'exaltation de ces deux carbures sera nulle par définition.

Pour le calcul de la rotation moléculaire, nous avons suivi la marche indiquée par Perkin, c'est-à-dire que nous avons rapporté à l'eau aussi bien les rotations spécifiques que les rotations moléculaires.

Quant aux modules qui permettent d'établir la rotation moléculaire théorique, nous les avons empruntés en partie à la monographie de Schönrock ⁽¹⁾ ou bien calculés nous-mêmes d'après les données du même Ouvrage.

Voici ces modules :

C.....	0,515	C — O (acides)....	0,388
H.....	0,254	C — O (éthers-sels)...	0,325
O (alcools).....	0,196	NH ²	1,256
O (cétones)	0,364	C ⁶ H ⁵ (2).....	11,00

Fauté de mieux, nous avons pris pour le groupe NH² des amides la valeur qu'il possède dans les amines primaires.

Le module de la triple liaison se tire également de l'œnanthylidène et du caprylidène.

	Rotation moléculaire		Différence.
	trouvée.	calculée.	
œnanthylidène.....	8,310	6,653	1,657
caprylidène.....	9,310	7,676	1,634

La moyenne 1,650 représentera l'influence normale de la triple liaison (en donnant un poids double aux mesures, plus nombreuses, exécutées avec l'œnanthylidène).

Le Tableau suivant résume nos expériences. Il comprend la réfraction moléculaire trouvée et calculée ($\pi_{tr.}$ et $\pi_{calc.}$); la rotation moléculaire trouvée et calculée ($m_{tr.}$ et $m_{calc.}$); la différence de ces nombres est l'exaltation E ou ϵ ; nous consignons enfin l'exaltation relative (E pour 100, ϵ pour 100) rapportée à $\pi_{tr.}$ ou $m_{tr.}$ (et multipliée par 100). L'exaltation *relative* permet seule de comparer les effets produits par la triple liaison sur la réfraction et la rotation moléculaires, puisque ces deux grandeurs sont exprimées en unités arbitraires. L'exaltation est d'ailleurs la résultante des actions réciproques de la triple liaison et des autres groupements

⁽¹⁾ GRAHAM-OTTO, t. I, 1898, 3^e Partie, p. 793.

⁽²⁾ Moyenne tirée de la rotation des benzène, toluène et éthylbenzène de Perkin (Zeits. physik. Ch., t. XXI, 1896, p. 585).

	Δn m.	Δn calc.	E.	E. p. 100.	m tr.	m calc.	e.	e. p. 100.
Oenanthyldène.....	M (1)	32,493 (30,125)	0	0	8,310	(6,653)	0	0
Caprylidène.....	M	37,064 (34,743)	0	0	9,310	(7,676)	0	0
Diacétal acétylénique.....	M	62,773	62,128	0,615	0,98	13,610	14,060(1)	-0,450
Acide hexylpropiolique.....	M	41,684	43,240	1,444	3,23	10,598	10,229	0,369
Acide phénylpropiolique.....	M sol. alcool.	44,835	39,639	5,196	11,59	16,629	14,837	1,822
Amylpropiolate d'éthyle.....	M	49,198	47,975	1,223	2,49	11,556	11,189	0,367
Hexylpropiolate d'éthyle.....	M	53,800	52,593	1,207	2,28	12,576	12,212	0,364
Hexylpropiolate de propyle.....	M	58,639	57,211	1,428	2,44	13,730	13,235	0,495
Phénylpropiolate de méthyle.....	M	47,911	44,375	3,536	7,38	17,752	15,754	1,998
Phénylpropiolate d'éthyle.....	M	52,597	48,993	3,604	6,85	18,965	16,820	2,145
Éther acétylène-dicarbonique.....		42,102	40,393	1,709	4,06	9,617	8,960	0,657
Acétylphénylacétylène.....		46,306	42,732	3,574	7,72	17,646	15,836	1,810
Propionylphénylacétylène.....		50,827	47,350	3,477	6,84	18,595	16,859	1,736
Butyrylphénylacétylène.....		55,755	51,968	3,787	6,79	19,911	17,882	2,029
Isovalérylphénylacétylène.....		60,757	56,586	4,171	6,87	21,168	19,011	2,157
Caproylphénylacétylène.....		64,888	61,204	3,684	4,80	21,435	19,928	1,507
Benzoylphénylacétylène.....		71,033	62,220	8,813	12,41	28,413	25,016	3,397
Amylpropiolamide.....	sol. alcool.	42,206	40,519	1,777	4,20	10,650	10,180	0,470
Phénylpropiolamide.....	id.	46,681	41,536	5,145	11,02	18,430	15,815	2,615

(1) M désigne les corps que M. Moureu avait déjà étudiés au point de vue des réfraction et dispersion. Les anciens nombres sont en bonne concordance avec les nouveaux.

(2) La rotation moléculaire théorique du diacétal acétylénique a été calculée en partant de la valeur (6,968) trouvée par Perkin pour l'acétal ordinaire (*Chem. Soc.*, t. XLV, 1884, p. 507).

de la molécule; son effet s'ajoute à celui des divers radicaux supposés isolés, et c'est l'ensemble qui produit la réfraction (ou la rotation) observée. Il est donc logique de rapporter l'exaltation relative à cette dernière propriété (réfraction ou rotation).

Un coup d'œil jeté sur le Tableau confirme d'abord les conclusions tirées jadis par M. Moureu : la proximité de la triple liaison et d'un radical négatif (ou peu saturé) donne naissance, dans la série grasse, à une exaltation plus ou moins grande de la réfraction, qui s'accroît beaucoup dans la série aromatique par le voisinage direct de la triple liaison et du groupement phényle.

La rotation est affectée qualitativement de la même manière que la réfraction (sauf pour le diacétalacétylénique qui manifeste une dépression). Mais si l'on consulte la colonne des exaltations *relatives*, on reconnaît que la rotation magnétique est plus sensible que la réfraction à l'influence réciproque des radicaux peu saturés et de la liaison acétylénique. Cette sensibilité se manifeste spécialement dans la série aromatique, où nous avons une *conjugaison* des doubles liaisons du phényle et de la triple liaison ⁽¹⁾.

L'établissement de règles générales, à peine amorcé pour la réfraction des composés aromatiques, sera plus pénible encore en ce qui concerne la rotation magnétique : cette grandeur dépend à un haut degré de la constitution de la molécule ⁽²⁾.

M. G. HUMBERT fait hommage à l'Académie de la traduction, par A. LÉVY et Th. GOT, de la *Théorie des corps de nombres algébriques* de D. HILBERT, traduction dont il a écrit la Préface et qu'il a annotée.

M. HENRY WILDE fait hommage à l'Académie de deux brochures intitulées : *On some points of chemical philosophy involved in the discovery of radium and the properties of its combinations*, et *On some new multiple relations of the atomic weights of elementary substances, and on the classification and transformations of neon and helium*.

⁽¹⁾ La légère infériorité que l'on constate chez deux *solutions* est due à l'action propre du dissolvant, qui se répercute davantage sur la réfraction.

⁽²⁾ Voir SCHÖNROCK, *loc. cit.*, p. 865.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre non résident, qui devra occuper la quatrième place créée par le Décret du 17 mars 1913.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 56,

M. Depéret obtient.....	32 suffrages
M. Gosselet »	14 »
M. Duhem »	7 »
M. Fabre »	2 »
M. Stéphan »	1 suffrage

M. DEPÉRET, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

NOMINATIONS.

MM. G. LIPPMANN et CH. LALLEMAND sont adjoints à la *Commission des Poids et Mesures*.

PRÉSENTATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de trois candidats qui devra être présentée à M. le Ministre des Finances pour une place d'Essayeur, vacante à l'Administration des Monnaies.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de première ligne, le nombre de votants étant 43,

M. P. Clausmann obtient.....	40 suffrages
M. Nicolardot »	3 »

Au deuxième tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de seconde ligne, le nombre de votants étant 37, M. Nicolardot réunit l'unanimité des suffrages.

Au troisième tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de troisième ligne, le nombre de votants étant 35,

M. Merle obtient	34 suffrages
M. Mercier »	1 suffrage

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre des Finances comprendra :

<i>En première ligne</i>	M. P. CLAUSMANN
<i>En deuxième ligne</i>	M. NICOLARDOT
<i>En troisième ligne.</i>	M. MERLE

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° SERVICE DE SANTÉ. *Formulaire pharmaceutique des hôpitaux militaires.* Tome II.

2° Le Tome XXI (3^e série) des *Annali di Matematica pura e applicata*, qui est dédié à la mémoire de LAGRANGE.

3° *Le Compte rendu du cinquante-sixième exercice de la SOCIÉTÉ DE SECOURS DES AMIS DES SCIENCES.*

4° *Les Hydroïdes de l'expédition du Siboga*, par A. BILLARD.

M. ABEL FLOURENS, Conseiller d'État, Président du Conseil d'administration de la Caisse des Recherches scientifiques, fait hommage à l'Académie des *Rapports scientifiques sur les travaux entrepris en 1912 au moyen des subventions de la CAISSE DES RECHERCHES SCIENTIFIQUES.*

ASTRONOMIE. — *Sur un micromètre impersonnel à coïncidences.*

Note ⁽¹⁾ de MM. A. CLAUDE et L. DRIENCOURT, présentée par M. Lippmann.

I. Les observations de passages faites avec un instrument méridien par la méthode dite de *l'œil et de l'oreille* consistent, on le sait, à *estimer* la fraction de l'intervalle des battements du garde-temps qui s'est écoulée, à l'instant du passage de l'image d'un astre par chaque fil du micromètre, depuis le dernier battement. Et *l'équation personnelle* de l'observateur n'est autre chose que la moyenne erreur d'appréciation changée de signe.

II. L'emploi du *chronographe* qui permet de *mesurer* les fractions d'intervalle de battements affranchit de cette erreur, mais il comporte une autre équation personnelle dite *de top*, qui est du même ordre de grandeur que la précédente. Et c'est ce qui explique que, pour des observateurs exercés à la méthode de l'œil et de l'oreille, la supériorité du chronographe n'ait jamais été nettement établie.

Signalons en passant combien il est rare qu'on soit entièrement satisfait d'une observation au chronographe : presque jamais le bruit du top ne coïncide avec le passage de l'étoile par le fil. C'est que l'exactitude avec laquelle on apprécie la coïncidence est très grande. On verra plus loin l'importance de cette remarque.

III. On a cherché à éliminer cette autre équation personnelle en rendant le top automatique. La fonction de l'observateur consiste alors uniquement à maintenir un fil mobile constamment pointé sur l'étoile.

On peut reprocher à ce procédé d'être tributaire du chronographe et, par suite, de participer de ses imperfections. On sait combien le type d'instrument à électros et à plumes laisse à désirer sous le rapport de l'exactitude. Son remplacement par le chronographe imprimant marque plutôt un recul à ce point de vue. Et comme la correction qu'on détermine, lorsqu'on enregistre les observations, est celle du système pendule-chronographe, on se trouve en fait dans le cas d'un observateur qui chercherait la correction d'une pendule à marche capricieuse. Sans doute, ces inconvénients disparaîtront le jour où l'on se décidera à substituer aux

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 20 octobre 1913.

chronographes actuels des appareils comme les galvanomètres à enregistrement photographique, qui inscrivent très fidèlement les battements électriques du garde-temps. Il n'en restera pas moins qu'on aura, par cette adjonction, compliqué beaucoup celui-ci.

Le procédé présente un autre défaut auquel il sera moins facile de remédier. Le pointé constant du fil mobile sur l'étoile ne peut être réalisé qu'approximativement, même avec le mouvement d'horlogerie qui donne au fil un mouvement de translation uniforme et réglable. On admet que les erreurs de pointé sont purement accidentelles et que, par suite, la moyenne des passages enregistrés est exempte d'équation personnelle. Cette hypothèse ne saurait être entièrement justifiée; en tous cas elle conduit à prendre un grand nombre de passages, 20 ou 40, ce qui allonge notablement le dépouillement des observations.

IV. La suppression de la plus grande partie de l'équation personnelle dans les observations de passages est donc obtenue au prix de graves inconvénients. Ils peuvent être supprimés à la condition de s'engager dans une voie différente de celle suivie jusqu'ici. Au lieu de chercher à déterminer une fraction d'intervalle de battements pour avoir l'heure du passage de l'étoile par un fil horaire de position donnée, on peut se proposer d'amener le fil dans une position telle que le passage de l'image derrière lui coïncide avec un battement. Il n'y aura alors qu'à noter le battement de coïncidence et à déterminer la position du fil, opération qui peut se faire tout à loisir.

Imaginons pour cela un cadre de micromètre formant un parallélogramme articulé dont les grands côtés sont horizontaux lorsque le parallélogramme est rectangle. Ces grands côtés peuvent tourner autour d'axes passant par leurs milieux pour prendre des inclinaisons variables dans le plan focal, les petits côtés restant toujours parallèles à la direction des fils horaires. Sur ce cadre sont tendus, parallèlement aux petits côtés, une série de fils équidistants dont les points d'attache sont situés exactement sur les grands côtés de manière que, lorsqu'on déforme le parallélogramme, les fils se déplacent parallèlement à eux-mêmes en restant équidistants. L'équidistance e_k des fils pour le cadre rectangle est égale au chemin parcouru dans le plan focal principal par l'image d'une étoile équatoriale en un nombre entier d'intervalles de battements. Si l'on fait tourner les grands côtés d'un angle D à partir de l'horizontale, l'équidistance devient $e_k \cos D$ et elle est égale au chemin parcouru dans le même nombre entier

d'intervalles de battements par une étoile de déclinaison D. Un dispositif qu'il est facile d'imaginer permet d'effectuer cette rotation et de rendre ensuite le parallélogramme indéformable. Le cadre tout entier est susceptible d'être déplacé horizontalement au moyen d'une vis micrométrique et la position d'un quelconque des fils relativement à un fil fixe peut être déterminée, comme à l'ordinaire.

Soit à observer une étoile de déclinaison D avec le micromètre ainsi constitué. On commence par donner l'inclinaison D aux grands côtés du cadre. Lorsqu'on verra l'étoile entrer dans le champ, on agira sur la vis micrométrique pour amener le premier fil sur l'image de l'étoile à un battement quelconque du garde-temps, puis on attendra le passage au second fil. Si l'opération a été bien réussie, ce passage coïncidera avec un battement; mais en général il aura lieu un peu avant ou un peu après. On donnera alors au cadre un léger déplacement dans le sens voulu pour amener aussi bien que possible le second fil dans la position qu'il aurait dû occuper et l'on attendra le passage au troisième fil. On ira ainsi jusqu'à ce qu'on ait obtenu une coïncidence parfaite d'un passage avec un battement. On notera le battement et l'on n'aura plus qu'à déterminer la distance du fil correspondant au fil fixe. Il sera inutile de chercher une seconde coïncidence si la première a été entièrement satisfaisante.

Ce mode d'observation est susceptible d'une très haute précision, comme on peut s'en convaincre en faisant quelques essais au fil mobile. Il ne comporte pas plus d'équation personnelle que l'observation de la coïncidence de deux sons brefs et d'égale intensité ou de la simultanéité de deux perceptions lumineuses instantanées. Sa simplicité égale celle de la méthode de l'œil et de l'oreille; il supprime le chronographe et présente en outre l'avantage de réduire au minimum le travail de réduction des passages au fil sans collimation. Le micromètre qui permettrait de l'appliquer présente sans doute quelques difficultés de construction, mais qui ne paraissent pas insurmontables pour nos habiles constructeurs.

Cette solution radicale du problème de la suppression de l'équation personnelle dans les observations de passages au méridien remonte à plusieurs années. Nous n'avions pas jugé alors à propos de la faire connaître, parce que nous considérons que la question est secondaire vis-à-vis de celle de l'élimination des autres erreurs qui affectent les observations. Mais l'importance qu'on paraît attacher de plus en plus à l'emploi des micromètres improprement appelés *impersonnels* nous décide aujourd'hui à la publier.

ASTRONOMIE. — *Observations de la nouvelle comète 1913 e (Zinner), faites à l'Observatoire de Besançon, avec l'équatorial coudé. Note de M. P. CHOLFARDET, présentée par M. B. Baillaud.*

Dates. 1913.	Temps moyen de Besançon.	$\Delta R.$	$\Delta P.$	Nombre de compar.	R apparente.	Log. fact. parallaxe.	P apparente.	Log. fact. parallaxe.	γ .
	^h ^m ^s	^m ^s	['] ^{''} ^{'''}		^h ^m ^s		[°] ['] ^{''}		
Oct. 25.....	7.38.18	+1.58,28	-3.51,2	9:12	18.50.37,07	9,459	96.18.43,9	0,838 _n	α

Positions moyennes des étoiles de comparaison.

★.	Gr.	α 1913,0.	Réduction au jour.	P 1913,0.	Réduction au jour.	Autorité.
α	8,5	18.48.36,56	+2,23	96.22.34,5	+0,6	6419 A.G. Wien-Ottakring

Remarques. — La comète est de 10^e grandeur. Elle est formée d'une tête lumineuse, large d'environ 20'', tenant lieu à la fois de noyau et de chevelure. Cette tête est légèrement allongée dans le sens de la queue, qui est longue de 3' à 4', droite et d'un éclat très atténué. La queue s'estompe vers ENE, c'est-à-dire dans une direction voisine de 68° du pôle.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur certaines trajectoires du problème des n corps.*
Note (1) de M. JEAN CHAZY, présentée par M. J. Hadamard.

Les équations différentielles du problème des n corps, en coordonnées cartésiennes, admettent des intégrales de la forme

$$x_i = \alpha_i t^{\frac{2}{3}}, \quad y_i = \beta_i t^{\frac{2}{3}}, \quad z_i = \gamma_i t^{\frac{2}{3}},$$

les $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ désignant des constantes déterminées par un système d'équations algébriques. On obtient des trajectoires remarquables du problème des n corps en étudiant, parmi les intégrales voisines des intégrales précédentes, celles qui sont représentées par des développements suivant des puissances croissantes ou suivant des puissances décroissantes de t , dont les premiers termes sont $\alpha_i t^{\frac{2}{3}}, \beta_i t^{\frac{2}{3}}, \gamma_i t^{\frac{2}{3}}$. Les premiers de ces développements convergent si t est assez petit, et représentent, en quantités réelles, des trajec-

(1) Présentée dans la séance du 13 octobre 1913.

toires sur lesquelles les n corps se choquent avec des vitesses infinies; les seconds de ces développements convergent si t est assez grand, et représentent des trajectoires qui s'éloignent à l'infini, les vitesses tendant vers zéro. Ces deux sortes de trajectoires généralisent respectivement les trajectoires avec chocs et les trajectoires paraboliques du problème des deux corps. Lorsque t tend selon le cas vers zéro ou vers l'infini, la figure formée par les n corps tend vers une figure-limite semblable à la figure $x_i = \alpha_i$, $y_i = \beta_i$, $z_i = \gamma_i$, et, par suite, à une figure dans laquelle la résultante des attractions exercées sur chacun des corps par les $n - 1$ autres a pour extrémité le centre de gravité.

Par extension la méthode précédente donne des trajectoires sur lesquelles quelques-uns seulement des n corps se choquent. Ainsi, quel que soit n , les équations différentielles du problème des n corps sont satisfaites par des séries entières en $t^{\frac{1}{3}}$ telles que pour $t = 0$ les différences $x_2 - x_1$, $y_2 - y_1$, $z_2 - z_1$ s'annulent à l'ordre $\frac{2}{3}$. Sur les trajectoires correspondantes, quand t passe par la valeur zéro, les deux corps (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) se choquent, l'orbite de chacun d'eux présente un point de rebroussement; tandis que les $n - 2$ autres corps sont isolés et ont des vitesses finies et continues. M. Sundman a obtenu de tels développements en $t^{\frac{1}{3}}$ dans le problème des trois corps au moyen d'un changement de variable; et ce changement de variable, ou celui de MM. Levi-Civita et Bisconcini, permettent de démontrer ⁽¹⁾ que réciproquement, si $n - 2$ des corps finissent par être isolés quand t tend vers zéro, et si la distance des deux autres tend vers zéro, les coordonnées admettent des développements de la forme indiquée. Ces développements dépendent de $6n - 8$ constantes arbitraires, tandis que l'intégrale générale du problème des n corps dépend de $6n - 6$ constantes (dans le mouvement par rapport au centre de gravité); par élimination des constantes entre les développements obtenus, on peut former les deux conditions nécessaires pour le choc de deux corps.

M. Sundman a démontré ⁽²⁾ que dans le problème des trois corps, pour que les trois corps se choquent, il est nécessaire que le mouvement soit plan, et qu'au moment du choc, les trois corps tendent à former un triangle équilatéral, ou à se placer en ligne droite, les distances et les masses

⁽¹⁾ SUNDMAN, *Acta mathematica*, t. XXXVI. — LEVI-CIVITA, *Annali di Matematica*, 3^e série, t. IX. — BISCONCINI, *Acta mathematica*, t. XXX.

⁽²⁾ SUNDMAN, *Acta Societatis Scientiarum Fennicæ*, t. XXXIV.

vérifiant une certaine relation. Dans le cas où la figure-limite est le triangle équilatéral, et si l'on considère le mouvement plan qui dépend de huit constantes, la méthode indiquée donne des développements dépendant de cinq constantes, et qui sont des séries entières par rapport aux trois variables ⁽¹⁾ $t^{\frac{2}{3}}$, t' , t'' , r_1 et r_2 désignant les racines supérieures des deux équations

$$9(r^2 - r) - 1 = \pm 3 \frac{\sqrt{(m_2 - m_3)^2 + (m_3 - m_1)^2 + (m_1 - m_2)^2}}{\sqrt{2}(m_1 + m_2 + m_3)}.$$

Les exposants r_1 et r_2 dépendent donc des rapports des masses, et, s'ils ne sont pas des nombres rationnels avec dénominateurs impairs, les trajectoires obtenues ne comportent pas de prolongement analytique réel après le choc. La méthode indiquée donne, comme résultat complémentaire, des mouvements dans lesquels les trois corps s'éloignent indéfiniment et tendent à former un triangle équilatéral, ces mouvements dépendant de neuf constantes au lieu de douze.

La recherche des trajectoires sur lesquelles les trois corps tendent à se placer en ligne droite au moment du choc, ne conduit qu'à des mouvements rectilignes, dépendant de trois constantes au lieu de quatre. Enfin les mouvements, dans lesquels les trois corps s'éloignent à l'infini dans des directions parallèles, dépendent de dix constantes au lieu de douze; quand les trois masses sont voisines, des puissances de t à exposants imaginaires figurent dans les développements obtenus : si l'axe Ox est parallèle à la direction dans laquelle s'éloignent les trois corps, les coordonnées x_i finissent par varier toujours dans le même sens, mais les coordonnées y_i et z_i oscillent indéfiniment de l'ordre de grandeur $x_i^{\frac{1}{2}}$ à l'ordre $x_i^{\frac{3}{4}}$.

Dans le problème des quatre corps, la discussion des équations algébriques en α_i , β_i , γ_i montre que les figures-limites sont : le tétraèdre régulier; une figure formée de points en ligne droite, dont les distances et les masses vérifient deux relations; pour des valeurs convenables des masses et entre certaines limites, les quadrilatères plans satisfaisant à l'égalité géomé-

(1) Pour des valeurs particulières des rapports des masses, par exemple quand les trois masses sont égales, les développements considérés dégénèrent en des développements contenant des logarithmes. De même certains résultats énoncés deviennent incomplets, si deux au moins des masses deviennent nulles : par exemple trois masses, dont deux sont nulles, admettent comme figure-limite un triangle isocèle quelconque.

trique

$$\begin{vmatrix} a^3 a'^3 & a^3 + a'^3 & 1 \\ b^3 b'^3 & b^3 + b'^3 & 1 \\ c^3 c'^3 & c^3 + c'^3 & 1 \end{vmatrix} = 0,$$

où $a, a'; b, b'; c, c'$ désignent des couples de côtés opposés et les deux diagonales. Les résultats précédents se transforment de proche en proche dans le problème des n corps : les distances mutuelles de points en nombre supérieur à quatre ne peuvent être toutes égales ; mais, quel que soit n , l'une des figures-limites est formée de points en ligne droite, dont les distances et les masses vérifient $n - 2$ relations.

Lagrange avait obtenu déjà deux figures-limites du problème des trois corps en cherchant les solutions de ce problème où les distances mutuelles des trois corps sont constantes ou dans des rapports constants. La définition statique que nous avons donnée des figures-limites explique cette coïncidence : si les n corps forment à chaque instant une figure semblable à une figure-limite plane, et si l'un des corps a, par rapport au centre de gravité et dans le plan de la figure, un mouvement képlérien, le mouvement plan obtenu est une solution du problème des n corps. D'ailleurs les équations différentielles de ce problème, dans les deux cas traités par Lagrange pour $n = 3$, se ramènent à un système linéaire à coefficients constants, ou à un système linéaire dont les coefficients sont des fonctions de la variable connues d'après la relation de Lagrange et Jacobi ; la discussion de ces systèmes se ramène à la discussion des équations algébriques en $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$.

ALGÈBRE. — *Sur le signe de la partie réelle des racines d'une équation algébrique.* Note de MM. CHIPART et LIÉNARD, présentée par M. C. Jordan.

La stabilité d'un mouvement défini par une équation linéaire à coefficients constants exige que l'équation caractéristique n'admette que des racines négatives ou à partie réelle négative, racines que nous comprendrons toutes sous le nom de *pseudo-négatives*.

Routh ⁽¹⁾ a donné une méthode permettant de reconnaître si toutes les racines d'une équation algébrique sont pseudo-négatives. Avant lui, Hermite ⁽²⁾ avait établi

⁽¹⁾ ROUTH, *A treatise on the stability of a given state of motion*, London, 1877.

⁽²⁾ HERMITE, *Lettre à Borchardt*, 1854.

un théorème sur le signe des parties imaginaires des racines d'une équation, théorème qui peut être utilisé pour résoudre la question. La méthode, que nous allons exposer et qui n'a de commun avec celle d'Hermite que le fait que nous utilisons des formes quadratiques, conduit à des calculs plus simples que le théorème d'Hermite. Elle est aussi, sauf pour les équations purement numériques, plus avantageuse que la méthode de Routh.

Soit l'équation à coefficients réels

$$f(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_n = 0.$$

Nous supposons a_0 constant et non nul, les autres coefficients pouvant prendre des valeurs arbitraires que nous considérerons comme les coordonnées d'un point M d'un espace à n dimensions. On sait que les racines de $f(x)$ sont des fonctions continues de a_1, a_2, \dots, a_n , c'est-à-dire de la position du point M et réciproquement.

Soit D_0 le domaine des points M tels que $f(x)$ ne possède que des racines pseudo-négatives. On vérifie facilement que ce domaine est d'un seul tenant. Posons

$$f(x) = \varphi(x^2) + x\psi(x^2) \quad (n = 2m \text{ ou } 2m + 1),$$

et considérons la fonction symétrique de degré $(m - 1)$ en x et y :

$$F(x, y) = \frac{\varphi(y)\psi(x) - \varphi(x)\psi(y)}{y - x} = \sum_{\alpha=\beta=1}^{\alpha=\beta=m} c_{\alpha}^{\beta} x^{\alpha-1} y^{\beta-1},$$

ainsi que la forme quadratique associée

$$\Theta = \sum c_{\alpha}^{\beta} X_{\alpha} X_{\beta}.$$

Le discriminant R de la forme Θ n'est autre que le résultant des polynômes $\varphi(x)$ et $\psi(x)$ tel que le donne la méthode de Bezout. $R = 0$ exprimerait que $f(x)$ a deux racines dont la somme est nulle et il est évident que cette circonstance ne peut se produire à l'intérieur du domaine D_0 .

On a alors la proposition suivante :

Pour que toutes les racines de $f(x)$ soient pseudo-négatives, il faut et il suffit que la forme Θ soit définie positive et que tous les coefficients de $\varphi(x)$ soient du signe de a_0 .

1° Les conditions sont nécessaires : décomposons $f(x)$ en facteurs réels du premier et du deuxième degré,

$$f(x) = a_0 \Pi(x + \alpha) \Pi(x^2 + \beta x + \gamma).$$

Si les racines sont pseudo-négatives, les coefficients α, β, γ sont positifs et le polynome $f(x)$ est complet et a tous ses coefficients de même signe que a_0 . Il en est de même de $\varphi(x)$.

D'autre part, le discriminant R étant différent de zéro dans tout le domaine D_0 , on en conclut que, dans ce domaine, toutes les formes Θ sont des sommes de m carrés indépendants et comportent le même nombre m' de carrés positifs. Il s'agit de démontrer qu'on a $m' = m$ et, à cet effet, il suffit de vérifier le fait pour une équation particulière de chaque degré.

La vérification est immédiate pour le premier et le second degré. Pour les autres, opérons par récurrence. Supposant la proposition vraie pour $f(x)$, établissons-la pour

$$f'(x) = f(x) \left(x^2 + x + \frac{1}{2} \right).$$

On déduit de cette relation

$$F(x, y) = \left(\frac{1}{4} + xy \right) F(x, y) + \frac{1}{2} \varphi(x) \varphi(y) + \frac{1}{2} [\varphi(x) + \psi(x)] [\varphi(y) + \psi(y)],$$

d'où

$$\Theta'(X_1, X_2, \dots, X_{m+1}) = \frac{1}{4} \Theta(X_1, \dots, X_m) + \Theta(X_2, X_3, \dots, X_{m+1}) + \frac{1}{2} (P^2 + Q^2),$$

P et Q étant ce que deviennent $\varphi(x)$ et $[\varphi(x) + \psi(x)]$ quand on y change $x^{\alpha-1}$ en X_α . La forme Θ' est évidemment définie positive comme Θ .

2° Les conditions sont suffisantes : montrons d'abord que $f(x)$ ne peut admettre de racines réelles positives.

Soit en effet u la plus grande d'entre elles; considérons la valeur particulière de Θ ,

$$\begin{aligned} \Theta(1, u^2, u^4, \dots, u^{2m-2}) &= F(u^2, u^2) = \lim_{x=y=u^2} \frac{\varphi(y)\psi(x) - \varphi(x)\psi(y)}{y-x} \\ &= \varphi'(u^2)\psi(u^2) - \varphi(u^2)\psi'(u^2), \end{aligned}$$

ou

$$(1) \quad \Theta = \psi(u^2) [\varphi'(u^2) + u \psi'(u^2)],$$

en tenant compte de la relation

$$(2) \quad f(u) = \varphi(u^2) + u \psi(u^2) = 0.$$

$\varphi(x)$ ayant tous ses coefficients du signe de a_0 , $a_0 \varphi(u^2)$ est positif et par suite la relation (2) donne

$$(3) \quad a_0 \psi(u^2) < 0.$$

Comme, d'autre part, u est la plus grande racine positive de $f(x)$,

on a $a_0 f'(u) \geq 0$, c'est-à-dire

$$a_0 \psi(u^2) + 2a_0 u [\varphi'(u^2) + u \psi'(u^2)] \geq 0$$

et *a fortiori*, d'après (3),

$$a_0 [\varphi'(u^2) + a \psi'(u^2)] > 0.$$

Cette inégalité, jointe à (3), montre que l'expression (1) de Θ est négative, ce qui est contraire à l'hypothèse. $f(x)$ n'a donc certainement pas de racine réelle positive.

$f(x)$ ne possède pas davantage de racines imaginaires pseudo-positives. Soit en effet p le nombre de couples de racines imaginaires conjuguées pseudo-positives que posséderait $f(x)$. Considérons l'équation auxiliaire

$$f'(x) = \varphi'(x^2) + x \psi'(x^2) = a_0 (x - \varepsilon)^{2p} (x + 1)^{n-2p}.$$

ε est un nombre positif assez petit pour que tous les termes de degré pair, dont l'ensemble constitue $\varphi'(x^2)$, soient du signe de a_0 . On démontre aisément qu'on peut passer par continuité du point M' figuratif de l'équation $f' = 0$ au point M figuratif de f sans annuler le discriminant R . Les formes quadratiques Θ et Θ' associées à f et f' sont donc de même nature et Θ' est une forme définie positive. Mais nous avons dit que tous les coefficients de φ' sont du signe de a_0 , et dans ces conditions il est contradictoire que f' admette la racine positive ε et que la forme Θ' soit définie positive.

Le polynôme $f(x)$ ne peut donc pas avoir de racines imaginaires pseudo-positives.

C. Q. F. D.

Pour exprimer que la forme Θ est définie positive on écrira les conditions classiques

$$R > 0, \quad \frac{\partial R}{\partial c_1^1} > 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial^{m-1} R}{\partial c_1^1 \partial c_2^2 \dots \partial c_{m-1}^{m-1}} > 0.$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Le théorème de M. Picard dans un cercle dont le centre est un point critique algébrique.* Note de M. **GEORGES RÉMOUNDOS**, présentée par M. Émile Picard.

I. Dans une série de Notes (1) parues dans ce Recueil, nous avons fait connaître des extensions aux fonctions multiformes du théorème par lequel

(1) 1° *Le théorème de M. Picard et les fonctions multiformes* (*Comptes rendus*, t. 155, 2° sem. 1912, p. 818-820); 2° *Le théorème de M. Picard et les fonctions algé-*

Dans un travail publié dans le *Bulletin de la Société mathématique de France* ⁽²⁾, nous avons établi le théorème suivant :

[illegible]
$$\alpha_{11} \neq 0, \quad \alpha_{21} \neq 0, \quad \dots, \quad \alpha_{m1} \neq 0,$$
$$R = g(\alpha_{10}, \alpha_{11}, \alpha_{20}, \alpha_{21}, \dots, \alpha_{m0}, \alpha_{m1}),$$
$$\alpha_{10}, \alpha_{11}, \alpha_{20}, \alpha_{21}, \dots, \alpha_{m0}, \alpha_{m1},$$

broïdes (Ibid., p. 1592-1595); 3° Sur les familles de fonctions algébroides (Ibid., t. 156, 1^{er} sem. 1913, p. 862-865); 4° Sur les séries et les familles de fonctions algébroides dans un domaine (Ibid., p. 1141-1144).

(²) *Généralisation d'un théorème de M. Landau*, t. XLI, 1913, p. 19-24.

3. Le théorème II est plus intéressant que le théorème I, puisqu'il nous dispense de la considération des systèmes circulaires des branches, dont la détermination ⁽¹⁾ se fait par une méthode assez compliquée de Puiseux (voir É. PICARD, *Traité d'Analyse*, t. II, p. 348-360); au contraire, on sait que la détermination des degrés de multiplicité des racines d'un polynôme se fait par une méthode algébrique élémentaire.

Le théorème II constitue une extension parfaite du théorème de M. Landau au cas où le point $z = 0$ est un point critique algébrique de la fonction, sans perdre rien de la précision du théorème de M. Landau au point de vue des valeurs exceptionnelles. On peut dire que notre théorème II a plus de précision et moins d'étendue que les autres, auxquels j'ai fait allusion au commencement de cette Note.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Existence et détermination univoque des solutions des systèmes d'équations aux dérivées partielles*. Note de M. MAURICE JANET, présentée par M. J. Hadamard.

L'existence des solutions d'un système quelconque d'équations aux dérivées partielles, qui a été démontrée pour la première fois par M. Riquier⁽²⁾, peut se prouver par une méthode de récurrence que je me propose d'indiquer ici. D'autre part, la question de savoir s'il n'existe qu'une intégrale répondant à certaines conditions initiales (non caractéristiques) n'a été résolue que pour les systèmes de Cauchy linéaires; la méthode indiquée permet de le faire dans les cas linéaires généraux.

1. Rappelons le théorème fondamental de M. Tresse⁽³⁾: *Une infinité d'équations aux dérivées partielles peut toujours s'obtenir par dérivations et combinaisons d'un nombre fini d'entre elles.*

Soient x_1, x_2, \dots, x_n les variables indépendantes; u_1, u_2, \dots, u_k les fonctions inconnues. Laissons de côté les cas où, par dérivations et combinaisons, on peut être amené à une incompatibilité. Si, par dérivations et combinai-

⁽¹⁾ Pour les fonctions algébriques.

⁽²⁾ RIQUEUR, *Les systèmes d'équations aux dérivées partielles*. — DELASSUS, *Extension du théorème de Cauchy* (*Annales de l'École Normale*, 1896). — Voir aussi GUNTHER, *Comptes rendus*, t. 156, 14 avril 1913, p. 1147. — ROBINSON, *Comptes rendus*, t. 157, 15 juillet 1913, p. 106.

⁽³⁾ TRESSE, *Acta mathematica*, t. XVIII, 1894.

sons, on ne peut trouver d'équation contenant la seule fonction u_i , prenons-la arbitrairement; après avoir, éventuellement, choisi ainsi une ou plusieurs fonctions, nous serons ramenés à un système contenant p fonctions inconnues, chaque fonction inconnue satisfaisant à une équation aux dérivées partielles (au moins); considérons-en une pour chaque fonction :

$$(1) \quad E_1(u_1) = 0, \quad E_2(u_2) = 0, \quad \dots, \quad E_p(u_p) = 0.$$

Changeons de variables, s'il y a lieu, de manière que le plan $x_1 = 0$ ne soit caractéristique pour aucune de ces équations. Elles s'écrivent

$$(1') \quad E'_i \equiv \frac{\partial^{r_i} u_i}{\partial x_1^{r_i}} - F_i \left(x_1, x_2, \dots, x_n, u_i, \dots, \frac{\partial^{r_i-\lambda} u}{\partial x_1^{\lambda} \dots \partial x_n}, \dots, \frac{\partial^{r_i} u}{\partial x_1^{r_i-1} \partial x_n} \right) = 0.$$

De ces équations et de celles qu'on obtient par dérivation, on peut déduire les expressions de toutes les dérivées de u_i où la dérivation est prise r_i fois au moins par rapport à x_1 en fonction des autres.

Reportons-nous au système donné, et considérons toutes les équations qui peuvent s'en déduire par dérivations; supposons-y les dérivées de u_i où la dérivation est prise r_i fois au moins par rapport à x_1 remplacées par leurs valeurs; nous obtenons ainsi un système infini qu'on peut regarder pour un instant comme un système d'équations aux dérivées partielles, les variables étant x_2, \dots, x_n , les fonctions inconnues les $u_i, \frac{\partial u_i}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial^{r_i-1} u_i}{\partial x_1^{r_i-1}}$, x_1 étant un paramètre; d'après le théorème rappelé au début, il est constitué par les dérivées prises par rapport à x_2, \dots, x_n d'un nombre fini d'entre elles. Soient

$$(2) \quad e_1 = 0, \quad e_2 = 0, \quad \dots, \quad e_q = 0$$

ces équations (1) , « base » du système infini aux variables x_2, \dots, x_n .

D'après cette définition, les $\frac{\partial e_j}{\partial x_1}$ sont identiques à des combinaisons de dérivées prises par rapport à x_2, \dots, x_n des (E') et des (e) :

$$3) \quad \frac{\partial e_j}{\partial x_1} = D_{x_2, \dots, x_n}^{(j)} (E'_1, E'_2, \dots, E'_p; e_1, e_2, \dots, e_q);$$

et, quel que soit x_1 , si l'on annule $E'_1, E'_2, \dots, E'_p, e_1, e_2, \dots, e_q$, $D_{x_2, \dots, x_n}^{(j)} (E'_1, \dots, e_q)$ s'annule.

Faisons $x_1 = 0$. Considérons une solution du système (2) aux variables

(1) Il ne suffit pas, bien entendu, de supposer que ces équations forment la base du système pour une valeur particulière de x_1 .

indépendantes x_2, \dots, x_n et aux fonctions inconnues $u, \frac{\partial x_1}{\partial u_1}, \dots, u_p, \dots, \frac{\partial^{r_p-1}}{\partial x_1^{r_p-1}}$: le nombre des variables indépendantes étant moindre que n , nous admettons qu'on connaisse les conditions d'existence des solutions. Prenons comme conditions initiales pour les équations (1') ces solutions mêmes; il en résultera une solution holomorphe de ces équations; substituons cette solution dans les e_j ; nous obtenons des fonctions holomorphes; or, elles satisfont à (3)' et s'annulent pour $x_1 = 0$; zéro est, d'autre part, la seule solution holomorphe s'annulant pour $x_1 = 0$ du système

$$(3') \quad \frac{\partial e_j}{\partial x_1} = D_{x_2, \dots, x_n}(0, 0, \dots, e_1, \dots, e_q);$$

donc les e_j sont nulles partout, et les fonctions trouvées satisfont au système proposé.

Comme on connaît le théorème d'existence d'un système à zéro variables indépendantes, c'est-à-dire d'un système d'équations ordinaires, le théorème est général.

Il est à remarquer qu'il n'est pas nécessaire de prendre pour les E des équations à une seule inconnue; on pourrait prendre un système de Cauchy-Kowalewski quelconque déduit du système donné.

2. D'après ce qui précède, d'un système d'équations aux dérivées partielles dont la solution ne dépend pas de fonctions arbitraires de n variables, on peut déduire par dérivations et combinaisons une infinité de systèmes de Cauchy-Kowalewski (systèmes susceptibles d'être mis sous la forme classique par un simple changement de variables indépendantes). Par définition, une surface sera dite *caractéristique* si elle l'est pour tous ces systèmes (1).

La démonstration précédente prouve l'existence d'une solution holomorphe unique lorsqu'on se donne sur une surface non caractéristique $x_1 = 0$ des valeurs holomorphes quelconques pour certaines dérivées : on précisera ces dérivées pour chaque système, en faisant, s'il est nécessaire, des changements de variables pour $x_2, x_3, \dots, x_n, x_3, \dots, x_n$ et appliquant le théorème au cas de $n - 1, n - 2, \dots$ variables indépendants.

Une question se pose : ne pourrait-il se faire qu'une donnée non holo-

(1) Cette définition s'accorde avec celle de M. Gunther (*Comptes rendus*, 14 avril 1913) et avec celle que j'avais donnée précédemment (*Comptes rendus*, 13 janvier 1913).

morphe satisfasse à ces conditions? La réponse négative à cette question a été donnée *dans le cas linéaire* pour un *système de Cauchy*, par M. Holmgren ⁽¹⁾; à l'aide de ce qui précède et par récurrence elle s'étend immédiatement au cas linéaire en général.

Par exemple, soit un système quelconque d'équations différentielles ordinaires, linéaires et sans seconds membres; si l'on prend 0 pour les fonctions arbitraires et celles des constantes arbitraires qu'on peut se donner, toutes les constantes initiales du système de Cauchy sont nulles, et la solution en est nulle, en vertu du théorème connu pour les équations différentielles ordinaires.

Soit alors un système d'équations aux dérivées partielles à deux variables indépendantes x_1, x_2 (linéaires, sans seconds membres); sur $x_1 = 0$ on se donne certaines fonctions liées par un système différentiel ordinaire; si les données qui lui conviennent sont toutes nulles, toutes ces fonctions le seront pour $x_1 = 0$, d'après ce qui précède; la solution du système de Cauchy, d'après le théorème classique de Holmgren, est donc nulle, etc.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur la validité des solutions des problèmes d'Hydrodynamique*. Note de M. HENRI VILLAT, présentée par M. Émile Picard.

M. M. Brillouin a consacré une importante partie d'un récent Mémoire (*Journal de Chimie et de Physique*, 1911) à montrer que dans les problèmes d'Hydrodynamique relatifs à l'écoulement des fluides autour des obstacles solides, la solution édifiée par les méthodes aujourd'hui classiques était généralement illusoire : elle donne naissance à diverses impossibilités auxquelles il ne semblait guère possible de remédier à l'avance, car la présence de ces impossibilités n'était pas facile à déceler avant que la solution analytique n'ait été construite tout entière pour chaque exemple particulier.

Dans un travail qui paraîtra prochainement ailleurs, j'ai cherché à lever les difficultés provenant de ces circonstances, et à déterminer les conditions permettant d'assurer, avant la construction de la solution, si celle-ci sera acceptable. J'indique ci-dessous quelques-uns des résultats auxquels j'ai été conduit.

Soit d'abord un fluide indéfini rencontrant un obstacle donné, et suppo-

(1) HOLMGREN, *Öfversigt af Kongl. Vetenskaps. Akad. Förhandl.*, 1901.

sons le mouvement symétrique par rapport à un axe parallèle au courant à l'infini (où la vitesse est supposée égale à 1). Le problème se traite, comme je l'ai montré antérieurement (cf. ma *Thèse*, 2^e Partie, et *Annales de l'École Normale supérieure*, 1911) par la formation préalable de la fonction analytique de Z

$$\Omega(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \Phi(\varepsilon) \frac{1 - Z^2}{1 - 2Z \cos \varepsilon + Z^2} d\varepsilon \quad [\Phi(\pi - \varepsilon) = -\Phi(\varepsilon)],$$

où la fonction $\Phi(\varepsilon)$ est reliée simplement à la forme de la paroi solide.

Ceci posé, les difficultés qui peuvent se présenter rentrent toutes dans les deux groupes suivants :

(a). Les vitesses dans le fluide peuvent en quelque endroit dépasser l'unité, ce qui fournirait un mouvement dans lequel la pression pourrait devenir négative, mouvement évidemment à rejeter;

(b). Le domaine occupé par le courant fluide peut n'être pas d'un seul tenant, les frontières (parois solides ou lignes de glissement) se coupant, soit elles-mêmes, soit les unes les autres.

Or on a, entre autres, les théorèmes suivants :

I. Quelle que soit la forme des parois solides, si la fonction $\Phi(\varepsilon) \cos \varepsilon$ est croissante pour $0 < \varepsilon < \frac{\pi}{2}$, la difficulté (a) ne se présente pas. (C'est le cas, par exemple, pour tous les obstacles en gouttière.)

II. La même conclusion subsiste si la fonction $\Phi'(\varepsilon) \sin \varepsilon$ est croissante dans le même intervalle.

III. Il en est de même si $\Phi'(+0) = 0$ et si la fonction $\Phi''(\varepsilon) \cos \varepsilon$ est croissante.

IV. Il en est encore de même si $\Phi'(+0) = 0$, $\Phi''\left(\frac{\pi}{2} - 0\right) \leq 0$, et si $\Phi'''(\varepsilon) \sin \varepsilon$ est croissante.

V. Pour les obstacles en gouttière, pour lesquels la tangente à la paroi fait avec le courant général un angle partout inférieur (ou au plus égal) à π en valeur absolue, la difficulté (b) ne se présente jamais. [Dans un cas particulier, un fait analogue a déjà été signalé par M. T. Boggio (1).]

VI. Pour les obstacles convexes vers le courant, la condition (nécessaire

(1) *R. Accad. delle Sc. di Torino*, t. LXVII, 1911-1912.

par ailleurs)

$$(A) \quad \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\Phi'(\varepsilon)}{\sin \varepsilon} d\varepsilon - \Phi\left(\frac{\pi}{2} - 0\right) \geq 0$$

assure la même conclusion. Cette condition entraîne ici $\Phi'(0) = 0$.

VII. Si, dans l'intervalle $0, \frac{\pi}{2}$, on a $\Phi(\varepsilon) \leq \Phi(0)$, et si $\Phi'(\varepsilon) \sin \varepsilon$ est une fonction croissante, la difficulté (b) est évitée, quelle que soit la forme de l'obstacle.

Ces résultats, qu'on peut du reste généraliser, sont établis en supposant l'existence et la continuité de la fonction $\Phi(\varepsilon)$ et des dérivées introduites, dans l'intervalle $0, \frac{\pi}{2}$; à l'exception des extrémités, pour lesquelles le sens physique de la question impose que ces fonctions tendent vers des valeurs déterminées quand ε tend vers 0 ou $\frac{\pi}{2}$ dans l'intervalle. Ces théorèmes permettent de former des infinités d'exemples non illusoires, comprenant des obstacles des formes les plus variées, en gouttières, en poutres, ou présentant un nombre quelconque d'ondulations. Le cas des poutres (convexes vers le courant; $\Phi(\varepsilon) < 0$, $\Phi'(\varepsilon) < 0$ pour $0 < \varepsilon < \frac{\pi}{2}$) est spécialement important. On a alors le théorème suivant :

Pour les obstacles en poutres, c'est-à-dire convexes vers le courant, la condition (A) est nécessaire et suffisante pour la validité de la solution. Si l'inégalité (A) devient une égalité, on a une véritable poutre, d'où les lignes de glissement se détachent tangentiellement avec un rayon de courbure non nul.

Des résultats analogues sont valables lorsque le fluide possède des frontières à distance finie; mais les démonstrations deviennent beaucoup plus malaisées. Citons ici l'un des cas les plus intéressants, celui d'un canal contenant un obstacle symétrique. J'ai fait voir (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 1911) que la solution dépend de la construction de la fonction

$$\Omega(Z) = \frac{i\omega_1}{\pi^2} \int_0^\pi \Phi(\varepsilon) \frac{\wp\left(\frac{\omega_1}{i\pi} \log Z \middle| \omega_1, \omega_2\right)}{\wp\left(\frac{\omega_1}{i\pi} \log Z \middle| \omega_1, \omega_2\right) - \wp\left(\frac{\omega_1}{\pi} \varepsilon \middle| \omega_1, \omega_2\right)} d\varepsilon \quad [\Phi(\pi - \varepsilon) = -\Phi(\varepsilon)].$$

Je signale alors notamment les deux théorèmes suivants :

Pour les obstacles concaves vers le courant [$\Phi(\varepsilon)$ croissant, entre les

limites $-\pi, 0$, au plus, pour $0 < \varepsilon < \pi$], la solution est toujours acceptable.

Pour les obstacles convexes vers le courant, la condition

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \Phi'(\varepsilon) \frac{p' \left(\frac{\omega_1}{\pi} \varepsilon \right)}{p \left(\frac{\omega_1}{\pi} \varepsilon - e_1 \right)} d\varepsilon - 2 \left(\eta_1 - 2 \zeta \frac{\omega_1}{2} \right) \Phi \left(\frac{\pi}{2} - 0 \right) \leq 0$$

est nécessaire et suffisante pour que la solution soit acceptable. Le cas de l'égalité convient encore aux proues convexes, à l'arrière desquelles le sillage se détache avec un rayon de courbure non nul.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *La cinématique dans la théorie de la relativité.*

Note de M. ÉMILE BOREL, présentée par M. Appell.

J'ai reçu récemment de M. Varićak une réclamation de priorité, d'ailleurs très courtoise, à propos du deuxième paragraphe de ma Note sur *la théorie de la relativité et la cinématique* ⁽¹⁾. J'aurais dû, en effet, si je les avais connues, mentionner les publications où M. Varićak utilise la géométrie de Lobatchefski pour l'étude de la cinématique dans la théorie de la relativité. Je suis très heureux d'avoir l'occasion de réparer cette omission ⁽²⁾. Je voudrais en même temps préciser ce qui distingue, à ce qu'il me semble, le point de vue que j'ai adopté.

Je n'insisterai pas sur les avantages du langage de *l'espace cinématique* ⁽³⁾,

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. 156, 20 janvier 1913, p. 215.

⁽²⁾ *Ueber die nichteuclidische Interpretation der Relativtheorie* (Conférence faite à Karlsruhe le 26 septembre 1911 : *Jahresbericht der deutschen Mathematiker Vereinigung*, t. XXI, 1912, p. 103). M. Varićak avait d'ailleurs antérieurement publié des Notes dans la *Physikalische Zeitschrift*, février et avril 1910 et aussi un travail en langue serbe à la fin de 1910. M. Alfred Robb est arrivé de son côté à des résultats analogues dans *Optical Geometry of motion; a new view of the theory of relativity*, Cambridge, 1911.

⁽³⁾ Cette expression a été adoptée par M. Kimosuke Ogura dans sa Note *On the Lorentz Transformation with some geometrical Interpretations* (*Science Reports of the Tôhoku Imperial University*, Vol. II, n° 2, 1913). M. Ogura, qui se réfère cependant à ma Note, ne paraît pas avoir vu tous les avantages de la forme symétrique que j'ai adoptée; il reproduit, en effet, l'énoncé dyssymétrique dont je vais parler tout à l'heure.

bien que ce langage facilite singulièrement les applications du genre de celles qui sont indiquées dans les derniers paragraphes de ma Note citée. La forme que j'ai donnée au théorème d'addition des vitesses n'est pas en effet nouvelle seulement par le langage, mais surtout par la symétrie des notations. Ce point ne paraissant pas avoir été bien compris, faute sans doute d'explications suffisantes, je vais tâcher de l'élucider de mon mieux.

La théorie de la relativité suppose la contraction de Lorentz, c'est-à-dire le fait que les observations faites sur un système ne donnent pas les mêmes résultats, suivant que les observateurs sont en repos ou en mouvement par rapport au système observé. Si l'on admet ce point de départ, il me semble évident qu'on devra s'efforcer, pour avoir des énoncés cohérents et exempts de pétitions de principes, de *ne faire intervenir dans les énoncés que des mesures faites, dans chaque système, par des observateurs liés au système*. C'est pourquoi l'énoncé, souvent reproduit, d'après lequel la direction de la résultante de deux vitesses dépend de l'ordre dans lequel on les compose, me paraît défectueux. Bien entendu, je ne prétends pas qu'on ne puisse pas faire des conventions de langage telles que cet énoncé soit correct; mais ces conventions de langage ne me paraissent pas les meilleures, car elles risquent de conduire à des confusions.

Voici comment se pose, à mon avis, le problème de la composition des vitesses dans la théorie de la relativité. *Étant donné un système A, par rapport auquel on a mesuré les vitesses de deux systèmes B et C, déterminer, au moyen de mesures faites à l'intérieur des systèmes B et C, la vitesse d'un quatrième système D par rapport à A*. Le problème est résolu par la remarque qu'il existe un tétraèdre ABCD dans l'espace à courbure constante négative (courbure égale à la vitesse de la lumière), tel que les longueurs des arêtes soient les *vitesses vraies relatives*, les angles en A, par exemple, étant les angles que font entre elles les vitesses AB, AC, AD, pour l'observateur lié à A.

Il est clair que si l'on donnait seulement la vitesse de B par rapport à A (mesurée dans A) et les vitesses de D et de A par rapport à B, ainsi que leur angle (mesurés dans B), on ne pourrait pas en déduire la position exacte dans A de la vitesse de D par rapport à A; on connaîtrait en effet seulement la valeur absolue de cette vitesse et l'angle qu'elle fait avec la vitesse de B par rapport à A; pour connaître son plan, il faudrait, en outre, admettre qu'on connaît la correspondance entre des plans observés dans B et des plans observés dans A; comme il suffirait d'utiliser les plans qui passent par la vitesse relative de A et de B, cette correspondance est ici

très simple; mais sa connaissance exige cependant qu'on considère des observations simultanées faites dans B et dans A par deux observateurs respectivement au repos dans chacun des deux systèmes.

Voici comment on procédera pour éliminer ce genre d'observations; l'observateur A fixera dans l'espace A les positions AB et AC des vitesses de B et C par rapport à A. Ensuite l'observateur B mesurera la valeur de la vitesse BD et les angles qu'elle fait, dans l'espace B, avec les vitesses BA et BC; l'observateur C fera des mesures analogues dans son espace C. La connaissance numérique des mesures faites par les observateurs B et C permettra à l'observateur A, grâce à la règle du tétraèdre, de fixer en grandeur et en position la vitesse AD. Sous cette forme parfaitement symétrique, il ne peut pas être question d'interversion de l'ordre dans lequel sont ajoutées les vitesses. D'autre part, il me semble que l'on gagne beaucoup de netteté en supposant, comme nous l'avons fait, que dans chaque espace les mesures sont faites par un observateur au repos, et que les divers observateurs n'ont à se communiquer entre eux que les résultats numériques de ces mesures, sans avoir à utiliser un fait géométrique tel que la coïncidence de deux plans observés séparément dans les deux espaces. Si l'on cherchait à concevoir une vérification expérimentale des conséquences cinématiques de la théorie de la relativité, il semble bien qu'on ne pourrait éviter tout cercle vicieux qu'en limitant ainsi à des transmissions de résultats numériques les communications entre des observateurs qui seraient en mouvement les uns par rapport aux autres.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'électrolyse du plomb et du fer dans le sol.*

Note de M. GIROUSSE, présentée par M. Lippmann.

Les canalisations d'eau et de gaz et les câbles télégraphiques posés au voisinage des tramways électriques sont fréquemment mis hors d'usage à la suite d'attaques électrolytiques provoquées par les courants vagabonds des tramways. Les enveloppes de fer ou de plomb sont complètement perforées. Dans le but de supprimer ces courants vagabonds, la réglementation actuelle a fixé un maximum pour la *perte de charge* dans les voies qui ne doit pas dépasser 1 volt par kilomètre. La pratique a mis en évidence l'insuffisance de cette règle qui, d'ailleurs, se justifie mal au point de vue théorique.

On peut se demander s'il n'y aurait pas lieu de fixer un maximum, non

pour la perte de charge le long des voies, mais pour la *différence de potentiel entre les masses métalliques susceptibles d'être attaquées et les rails*. En effet, s'il existe une différence de potentiel critique au-dessous de laquelle l'électrolyse ne se produit pas, il suffit d'imposer cette valeur critique comme maximum.

Dans le but d'élucider ce point, nous avons entrepris une série d'expériences qui se sont poursuivies pendant 6 mois au Laboratoire de l'École supérieure des Télégraphes et au Poste central télégraphique de Paris.

Les expériences ont porté sur de la terre prélevée, d'une part, au commencement du boulevard des Invalides, loin de toute voie électrique; d'autre part, rue du Temple, en un point où se sont produits des cas très graves d'électrolyse. L'analyse chimique de ces terres a été faite au Service de la vérification du matériel des Postes et des Télégraphes. M. Mesnager, ingénieur en chef des Ponts et Chaussées, et M. Durier, chimiste au Service de la répression des fraudes, ont également bien voulu nous prêter leur concours pour toutes les recherches chimiques. Ces terres contenaient, en dehors du sable siliceux, une très forte proportion de silicate d'alumine et de carbonate de chaux; elles contenaient, en outre, des quantités appréciables de sulfate de chaux, de chlorure de sodium et de nitrate de chaux. La perte au feu atteignait, au début, 16 pour 100 pour la terre du boulevard des Invalides et 22 pour 100 pour celle de la rue du Temple.

Les électrodes étaient des plaques de fer ou de plomb de 1^{mm} d'épaisseur et de 1^{dm²} environ de surface.

Pour déterminer s'il existe une différence de potentiel critique au-dessous de laquelle ne se produit pas d'électrolyse, on avait placé des électrodes contre deux faces verticales opposées d'un certain nombre de cuves de 1^{dm³} environ en bois paraffiné, remplies de terre comprimée aussi également que possible. Toutes les électrodes négatives étaient en fer; la moitié des électrodes positives était en plomb et l'autre en fer, elles ont été pesées au début et à la fin des expériences.

Ces diverses cuves ont été soumises d'une manière continue pendant plusieurs mois à des différences de potentiel de 0,1 volt, 0,2 volt, etc., jusqu'à 1 volt; des cuves témoins, préparées de la même manière, n'étaient soumises à aucune action électrique; la variation du poids des plaques de ces cuves témoins a permis de tenir compte des actions purement chimiques. On notait tous les jours l'intensité dans chaque cuve. Afin de maintenir la terre dans un état d'humidité constant, on versait tous les jours 20^g d'eau sur chaque cuve, ce qui correspond sensiblement à une chute annuelle de 70^{cm} d'eau qui est à peu près la moyenne de nos climats. La température du local des expériences a été maintenue aux environs de 16°.

Les expériences ont mis en lumière les faits suivants :

1° *La résistivité de la terre diminue à mesure que l'humidité augmente.* Elle est pratiquement infinie pour la terre absolument sèche; elle peut tomber à 10³ ohms : cm quand la terre est très fortement mouillée. Dans

les essais de longue durée dont il est parlé plus haut, la résistivité de la terre était en moyenne de 600 ohms : cm après trois semaines d'arrosage quotidien, au moment où l'on a appliqué aux cuves des différences de potentiel permanentes; elle était tombée à 2500 ohms : cm en moyenne après plusieurs mois d'arrosage quotidien et d'électrolyse permanente.

2° La résistance entre deux électrodes comprend non seulement la résistance de la terre, mais encore la *résistance des contacts entre terre et électrodes*. Cette résistance est *inversement proportionnelle à la surface*. La nature du métal a une influence considérable; le contact *plomb-terre* est beaucoup plus résistant que le contact *fer-terre* : dans les expériences de longue durée, la quantité d'électricité qui a traversé les cuves fer-fer a été en moyenne onze fois plus considérable que celle qui a traversé les cuves plomb-fer.

3° *La résistivité du sol et la résistance des contacts sont indépendantes des forces électromotrices et des intensités en jeu dans les limites expérimentées* (16 volts et une densité de courant de 0,010 ampère par décimètre carré), du moins tant qu'il ne s'est pas produit d'électrolyse notable.

4° Entre une électrode de plomb et une électrode de fer placées dans la même cuve remplie de terre, on constate à circuit ouvert une *différence de potentiel* de 0,15 à 0,2 volt, *du plomb vers le fer*. Si l'on applique une force électromotrice aux bornes d'une cuve plomb-fer, le courant ne circule dans le sens de la force électromotrice qu'autant qu'elle est supérieure à 0,2 volt.

5° *L'électrolyse se produit sur la plaque positive dès que le courant circule; aucune tension critique n'est nécessaire*. L'aspect des plaques et les pesées démontrent ce fait. Les plaques de plomb présentaient des taches grises de nitrate et de carbonate de plomb; les plaques de fer étaient beaucoup plus attaquées, elles étaient complètement détruites par places, et l'on trouvait dans la terre voisine de l'hydrate ferrique avec un peu d'oxyde ferreux (analyses de M. Durier).

6° *Dans chaque série d'expériences, la perte de poids est, aux erreurs près, proportionnelle à la quantité d'électricité qui a traversé la cuve et indépendante de la tension sous laquelle s'est produite l'électrolyse*. La perte de poids par ampère-heure varie avec les séries : les affinités chimiques du sol jouent évidemment un rôle très important. Elle a été en moyenne avec la terre de la rue du Temple de 2^g,88 pour le plomb et de 0^g,89 pour le fer; avec la terre du boulevard des Invalides, on a obtenu 1^g,6 et 1^g,33, mais ces deux chiffres, et surtout le dernier, sont sujets à caution.

Bien que les essais n'aient porté que sur un nombre très restreint de cas particuliers, il est possible d'en tirer les conclusions pratiques suivantes :

1° *L'électrolyse des conduites en fer placées dans le sol au voisinage des voies de tramways électriques peut se produire dès que les conduites sont positives par rapport aux rails ; l'électrolyse des câbles sous plomb peut se produire dès que la différence de potentiel entre plomb et rails dépasse + 0,2 volt ;*

2° *Sous une même différence de potentiel, le plomb est attaqué beaucoup moins vite que le fer.*

PHYSIQUE. — *L'éther lumineux démontré par l'effet du vent relatif d'éther dans un interféromètre en rotation uniforme.* Note de M. G. SAGNAC, présentée par M. E. Bouty.

I. PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — Je fais *tourner* uniformément, à un ou deux tours par seconde, autour d'un axe vertical, un plateau horizontal (50^{cm} de diamètre) portant, solidement vissées, les diverses pièces d'un interféromètre analogue à celui que j'ai employé dans mes recherches antérieures et décrit en 1910 (*Comptes rendus*, t. 150, p. 1676). Les deux faisceaux interférents, réfléchis par quatre miroirs placés au bord du plateau tournant, sont superposés en sens inverses sur un même *circuit* horizontal *entourant une certaine aire* S. Le système tournant comprend aussi la source lumineuse, petite lampe électrique, et le récepteur, plaque photographique à grain fin, qui enregistre les franges d'interférence localisées au foyer d'une lunette.

Sur les photographies *d* et *s*, obtenues respectivement pendant une rotation *dextrorsum* du plateau et pendant une rotation *sinistrorsum* de même fréquence, le centre de la frange centrale présente deux positions différentes. Je mesure ce déplacement du centre d'interférence.

Première méthode. — Je repère sur *d*, puis sur *s*, la position de la frange centrale par rapport aux *images* de traits micrométriques verticaux placés dans le plan focal du collimateur éclairant.

Deuxième méthode. — Je mesure directement la distance de la frange centrale verticale d'une photographie *d* à la frange centrale d'une photographie *s* exactement contiguë à la première au-dessous d'une ligne nette horizontale de séparation. J'obtiens directement ces deux photographies contiguës sans toucher au châssis photographique, en donnant, avant chacune des deux poses *d* et *s*, les deux positions contiguës correspondant à la fente éclairante à bords horizontaux tranchants (lames de rasoir), dans le plan focal du collimateur.

II. EFFET TOURBILLONNAIRE OPTIQUE. — Mesuré en interfrange, le déplacement z du centre d'interférence, que j'ai observé par la méthode précédente, est un cas particulier de l'effet tourbillonnaire optique que j'ai défini antérieurement (*Congrès de Bruxelles de septembre 1910*, t. I, p. 217; *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 310; *Le Radium*, t. VIII, 1911, p. 1), et qui, dans les idées actuelles, doit être regardé comme une manifestation directe de l'éther lumineux :

Dans un système en mouvement d'ensemble par rapport à l'éther, la durée de propagation entre deux points quelconques du système doit être altérée comme si le système était immobile et soumis à l'action d'un *vent d'éther*, dont la vitesse relative en chaque point du système serait égale et directement opposée à celle de ce point et qui emporterait les ondes lumineuses à la manière du vent de l'atmosphère emportant les ondes sonores. L'observation de l'effet optique d'un tel *vent relatif d'éther* constituera une *preuve de l'éther*, de même que l'observation de l'influence du vent relatif de l'atmosphère sur la vitesse du son dans un système en mouvement permettrait, à défaut d'autre effet sensible, de prouver l'existence de l'atmosphère entourant le système en mouvement.

La nécessité d'emprunter à un *même point* lumineux primitif les vibrations que nous réunissons en un *autre point* pour les faire interférer réduit à zéro l'effet interférentiel du premier ordre de la translation d'ensemble d'un système optique, à moins que la matière, entraînant l'éther, ne provoque, dans le circuit optique utilisé d'aire S , une *circulation* C de l'éther, c'est-à-dire un *tourbillon* bS d'éther (*Comptes rendus*, t. 141, 1905, p. 1220; 1910 et 1911, *loc. cit.*). J'ai montré interférentiellement (1910 et 1911, *loc. cit.*), avec un circuit optique de 20 m^2 de projection *verticale*, que l'entraînement de l'éther au voisinage du sol ne produit pas même une *densité* b de *tourbillon* d'éther de $\frac{1}{1000}$ de radian par seconde.

Dans un circuit optique *horizontal*, à la latitude α , la rotation diurne de la Terre doit, si l'éther est immobile, produire un tourbillon relatif d'éther dont la densité est, en appelant T la durée du jour sidéral, $\frac{4\pi \sin \alpha}{T}$ ou $\frac{4\pi \sin \alpha}{86164}$ radian par seconde, notablement inférieure à la limite supérieure $\frac{1}{1000}$ que j'ai établie pour un circuit vertical. J'espère pouvoir déterminer si le petit effet tourbillonnaire optique correspondant existe ou non.

Il m'a été plus facile de trouver d'abord la preuve de l'éther en faisant tourner un petit circuit optique. Une fréquence N de deux tours à la seconde m'a fourni une densité de tourbillon relatif d'éther $4\pi N$ de

25 radians par seconde. Une rotation uniforme *dextrorsum* de l'interférographe produit un *vent d'éther sinistrorsum*; elle retarde de x la phase de celui (T) des deux faisceaux dont la circulation autour de l'aire S est *dextrorsum* et avance d'autant le faisceau inverse R, ce qui déplace les franges de $2x$ rangs. Le déplacement z , que j'observe en passant d'une photographie s à une photographie d , doit être double du précédent. D'après la valeur de x déjà donnée (*loc. cit.*, 1910 et 1911), on a

$$z = 4x = 4 \frac{bS}{\lambda V_0} = \frac{16 \pi NS}{\lambda V_0};$$

V_0 désigne la vitesse de la lumière dans le vide; λ la longueur d'onde utilisée.

Pour une fréquence N de 2 par seconde, l'aire S du circuit étant de 860 cm^2 , le déplacement z atteint, dans la lumière indigo utilisée, la valeur 0,07, bien visible sur les photographies que je joins à cette Note, et où l'interfrange est de $0^{\text{mm}},5$ à 1^{mm} .

Le déplacement interférentiel z , fraction constante de l'interfrange pour une même fréquence N de rotation, devient invisible sur les photographies quand les franges ont été réglées suffisamment étroites; cela montre que l'effet observé est bien dû à une *différence de phase* liée au mouvement de rotation du système et que (grâce aux contre-vis qui bloquent les vis de réglage des pièces optiques) le déplacement du centre d'interférence, observé en comparant une photographie s à une photographie d , ne dépend pas des déplacements relatifs accidentels ou élastiques des pièces optiques pendant la rotation.

Un tourbillon d'air, produit au-dessus de l'interféromètre par un ventilateur d'axe vertical soufflant vers le bas, ne déplace pas le centre d'interférence, grâce à la superposition soigneusement réglée des deux faisceaux inverses. Le tourbillon d'air, analogue et moins intense, que produit l'interféromètre en tournant n'agit donc pas sensiblement.

L'effet interférentiel observé est bien l'effet tourbillonnaire optique dû au mouvement du système par rapport à l'éther et manifeste directement l'existence de l'éther, support nécessaire des ondes lumineuses de Huygens et de Fresnel.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La tension d'expansibilité des liquides normaux.*

Note de M. L. GAY, présentée par M. A. Haller.

J'ai vérifié, pour de nouveaux corps, la relation

$$(1) \quad \log \pi = \log \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{E_{\infty} + PV - RT}{RT} \quad (1),$$

π tension d'expansibilité, V volume moléculaire, b covolume de Van der Waals, E_{∞} chaleur moléculaire d'idéalisation.

J'ai obtenu les résultats suivants :

Pentane normal.

	<i>t.</i>					
	-30°.	-20°.	0°.	20°.	40°.	50°.
b (en cm^3)....	83,75	83,88	83,925	83,765	83,62	83,37
K (en atm.)...	853	839	804	764,5	726	703

 K : pression interne en atmosphères.Jusqu'à 30°, environ : $b = 83^{\text{cm}^3}, 8 \pm 0,1$.*Hexane normal.*

	<i>t.</i>					
	0°.	10°.	30°.	50°.	70°.	90°.
b	101,015	101,185	101,455	101,61	101,52	101,235
K	853	836	801,5	763	724,5	679,5

Entre 30° et 80° : $b = 101^{\text{cm}^3}, 5 \pm 0,1$.*Heptane normal.*

	<i>t.</i>						
	0°.	20°.	40°.	60°.	80°.	100°.	120°.
b	119	119,495	119,765	119,825	119,695	119,265	118,495
K	933	888,5	841	791,5	741,5	690,5	637,5

Entre 30° et 80° : $b = 119^{\text{cm}^3}, 7 \pm 0,1$.

(1) Voir mes Notes antérieures : *Comptes rendus*, t. 153, 1911, p. 262 et 722; t. 156, 1913, p. 1015 et 1070.

Octane normal.

	<i>t.</i>					
	40°.	60°.	80°.	100°.	120°.	140°.
<i>b</i>	138,035	138,505	138,865	138,855	138,715	137,895
<i>K</i>	902,5	851,5	802	747	694	640

Entre 70° et 120° : $b = 138^{\text{cm}^3}, 75 \pm 0,1$.

Diisobutyle.

	<i>t.</i>					
	20°.	40°.	60°.	80°.	100°.	120°.
<i>b</i>	136,39	136,725	136,83	136,64	136,005	134,995
<i>K</i>	849	799,5	750	700,5	649	598

Entre 30° et 80° : $b = 136^{\text{cm}^3}, 75 \pm 0,1$.

Bromure d'éthyle.

	<i>t.</i>				
	-20°.	0°.	20°.	40°.	50°.
<i>b</i>	53,535	53,605	53,50	53,26	53,05
<i>K</i>	1192,5	1163,5	1125,5	1081	1034

Jusqu'à 30° environ : $b = 53^{\text{cm}^3}, 5 \pm 0,1$.

Bromobenzène.

	<i>t.</i>						
	60°.	80°.	100°.	120°.	140°.	160°.	170°.
<i>b</i>	84,40	84,495	84,495	84,425	84,265	84,095	83,89
<i>K</i>	1111,5	1090,5	1063	1033,5	1000	966	947,5

Jusqu'à près de 140° : $b = 84^{\text{cm}^3}, 4 \pm 0,1$.

Éther éthylique.

	<i>t.</i>					
	-10°.	0°.	10°.	20°.	30°.	50°.
<i>b</i>	95,515	95,555	95,50	95,35	95,16	94,53
<i>K</i>	861	834	806	777	748,5	688

Jusqu'à 20° : $b = 95^{\text{cm}^3}, 45 \pm 0,1$.

Relations entre le covolume b et les constantes critiques :

J'ai déterminé, en utilisant les données de Young (¹), les rapports, au covolume b : 1° du volume moléculaire critique V_c ; 2° du volume moléculaire théorique, $\frac{R\theta}{\Pi}$, du gaz parfait pris à la température critique θ et à la pression critique Π .

Si la loi des états correspondants était exactement vérifiée, ces rapports seraient respectivement constants.

J'ai obtenu le Tableau suivant :

Corps.	$\frac{V_c}{b}$	$\frac{R\theta}{\Pi b}$
Pentane normal	3,705	13,945
Isopentane	3,7	13,865
Hexane normal	3,621	13,865
Diisopropyle	3,6495	13,65
Heptane normal	3,5745	13,77
Octane normal	3,538	13,665
Diisobutyle	3,539	13,44
Cyclohexane	3,6975	13,67
Benzène	3,6895	13,85
Chlorobenzène	3,688	13,94
Bromobenzène	3,834	14,6
Éther	3,596	11,125
Moyennes	3,6525	13,84 (²)

Au point de vue des rapports précédents, la loi des états correspondants est donc sensiblement vérifiée.

Sept corps donnent une concordance du $\frac{1}{70}$ pour le premier rapport; cette même concordance est obtenue pour neuf liquides dans le cas du second rapport.

Inversement, en adoptant les valeurs moyennes du Tableau précédent, nous pourrions calculer, *a priori*, le rapport $\frac{\theta}{\Pi}$ et le volume moléculaire critique V_c des corps dont nous admettons la normalité.

Pour C^2H^5Br on obtient : $\frac{\theta}{\Pi} = 9,017$ (³); $V_c = 195^{cm^3}, 4$.

(¹) *Sc. proc. Roy. Dub. Soc.* [N. S.], t. XII, 1910, p. 414.

(²) Le dernier rapport éliminé.

(³) Π en atmosphères.

La concordance des rapports précédents s'étend même au cas de CCl_4 et des éthers-sels, corps non normaux, c'est-à-dire ne vérifiant pas la relation I (b non constant). J'ai adopté pour valeur de b la moyenne des résultats obtenus dans un intervalle de tensions de vapeurs de 50^{mm} de mercure à 1400^{mm} (1).

J'ai obtenu le Tableau :

Corps.	$\frac{V_c}{b}$	$\frac{R\theta}{\Pi b}$
Tétrachlorure de carbone.....	3,765	13,85
Formiate de méthyle.....	3,722	14,02
Acétate de méthyle.....	3,643	13,98
» d'éthyle.....	3,5895	14,17
» de propyle.....	3,556	13,995
Propanoate de méthyle.....	3,583	14
Propanoate d'éthyle.....	3,5575	13,95

La concordance avec les moyennes précédentes est du $\frac{1}{30}$, au moins, pour $\frac{V_c}{b}$; elle est du $\frac{1}{70}$ pour $\frac{R\theta}{\Pi b}$ (sauf pour $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}^2\text{H}_5$: concordance $\frac{1}{40}$).

En résumé, la constance du rapport $\frac{R\theta}{\Pi b}$ est vérifiée au $\frac{1}{70}$ pour 15 liquides normaux ou quasi-normaux, la constance du rapport $\frac{V_c}{b}$ est vérifiée au $\frac{1}{70}$ pour 8 liquides (dont un seul quasi-normal), au $\frac{1}{30}$ pour 10 nouveaux corps (4 normaux, 6 quasi-normaux).

DYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Sur la combustion des mélanges gazeux et les vitesses de réaction.* Note (2) de M. TAFFANEL, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les déterminations relatives à la combustion des mélanges gazeux : températures d'inflammation, retards à l'inflammation, limites d'inflammabilité, vitesses de propagation, sont fonctions des vitesses de réaction; j'ai cherché à déduire de ces déterminations, et notamment des résultats obtenus avec la collaboration de M. Le Floch et relatés en de précédentes Notes, l'ordre de grandeur des vitesses de réaction à diverses températures.

(1) Quoique b ne soit pas constant, il varie relativement peu; par exemple pour CCl_4 (maximum de variation) on a pour 33^{mm} : $b = 74,17$; pour 1112^{mm} : $b = 72,395$; je dirai que ces corps sont quasi-normaux.

(2) Présentée dans la séance du 13 octobre 1913.

I. On a mesuré dans un certain récipient les retards à l'inflammation, pour des températures de parois variant depuis la température d'inflammation jusqu'à celle où le retard est inappréciable.

La courbe R représente (*fig. 1*), en fonction de la température, la varia-

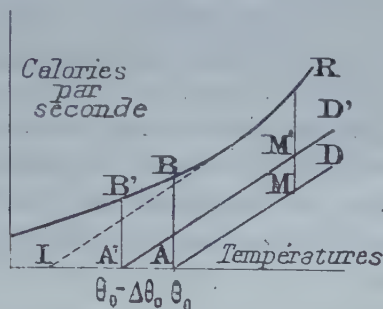


Fig. 1.

tion du nombre de calories q dégagées par la réaction pendant l'unité de temps; ce nombre varie peu, du fait du degré d'avancement de la réaction, en cette phase initiale de la combustion; on néglige cette variation. La droite D représente le nombre de calories transmises, pendant l'unité de temps, aux parois du vase à la température θ_0 ; c désignera la capacité calorifique du mélange gazeux. Selon l'interprétation donnée dans une Note du 19 mai 1913, le retard à l'inflammation, pour une température de paroi θ_0 , a pour expression

$$\rho_{\theta_0} = \int_{\theta_0}^{\theta_1} \frac{c d\theta}{MN};$$

θ_1 est la température où commence la réaction vive qu'enregistrent les diagrammes d'essais.

On construit la courbe R de proche en proche en commençant par les températures élevées; supposons qu'on l'ait tracée jusqu'en B, température θ_0 ; on veut déterminer le point B' où la température est $\theta_0 - \Delta\theta_0$; on a mesuré le retard à cette température :

$$\rho_{\theta_0 - \Delta\theta_0} = \frac{c \Delta\theta}{A'B'} + \int_{\theta_0}^{\theta_1} \frac{c d\theta}{M'N};$$

l'intégrale se déduit de la partie déjà construite de R; l'équation donne A'B'. La construction suppose connue l'inclinaison de la droite D; si l'on n'a pas de bonnes évaluations du coefficient de transmission de chaleur aux

parois, on essaie diverses inclinaisons jusqu'à ce qu'on aboutisse à une courbe R telle qu'une tangente, parallèle à D, coupe l'axe des températures vers la température d'inflammation. D'ailleurs si ce coefficient est petit ou si les retards sont faibles, on a approximativement $q = -c \frac{d\theta}{d\rho}$ et l'on peut construire tout ou partie de R sans préciser ce coefficient.

Ces constructions donnent, en fonction des températures, les vitesses de réaction vers 0,01 à 0,1 cal-g par seconde pour la masse de gaz occupant 1 cm³ à 0° C.; elles ne sont qu'approchées, parce que la loi des retards n'est pas établie avec une grande précision et que l'hypothèse de l'invariabilité de R, au cours du retard, n'est pas rigoureuse; d'ailleurs, dans le cas du grisou, les lois de retards et températures d'inflammation varient suivant les échantillons (*fig. 2*).

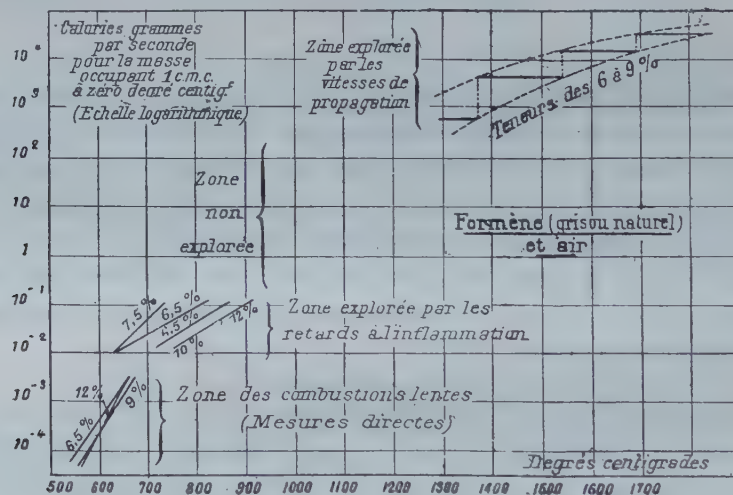


Fig. 2.

II. On mesure la vitesse de régime v avec laquelle la flamme se propage dans le mélange combustible au repos, en tube cylindrique. On écrit que la chaleur q dégagée par la réaction est égale à la somme de la chaleur d'échauffement de la tranche d'abscisse x et de la variation du flux calorifique. Soient c le coefficient de chaleur spécifique à pression constante, k le coefficient de conductibilité, on obtient l'équation de conductibilité

$$k \frac{d^2 \theta}{dx^2} + cv \frac{d\theta}{dx} + q = 0.$$

Il s'agit de déterminer l'ordre de grandeur de q entre la température de

réaction vive θ_1 , et la température de combustion θ_2 ; on supposera q constant; on aura ainsi une sorte de moyenne entre les valeurs extrêmes dans le champ d'intégration; on prendra également pour k et c , qui varient avec la température et le degré d'avancement de la réaction, des valeurs moyennes. On peut alors intégrer; on écrit ensuite qu'à la température θ_2 , quand la réaction, étant achevée, a dégagé la chaleur de combustion Q , le flux calorifique est nul; on obtient entre q et v la relation

$$q = \frac{cQv^2}{k\lambda} \quad \text{avec} \quad e^{-\lambda} + \frac{\theta_1}{\theta_2}\lambda - 1 = 0.$$

En portant les vitesses v mesurées par MM. Mallard et Le Chatelier, on trouve pour q , rapporté à la seconde et à la masse de gaz occupant 1 cm^3 à 0° , des nombres de l'ordre de grandeur de 10^3 à 10^4 pour les mélanges de formène et d'air, et jusqu'à 10^6 pour les mélanges d'hydrogène et d'air; si l'on admet que, comme pour des températures plus basses, les variations de teneurs n'entraînent pas de très grandes variations de q , on comparera les q moyens obtenus avec diverses teneurs jusqu'à des θ_2 divers, et l'on en déduira l'ordre de grandeur probable de q entre ces θ_2 ; le diagramme ci-contre donne le résultat de ces évaluations approximatives, pour les mélanges de formène et d'air. Les vitesses de réaction correspondant aux mélanges imites d'inflammabilité paraissent être de l'ordre de grandeur de 10^2 à 10^3 .

CHIMIE. — Préparation de l'éthylate d'aluminium.

Note de M. CLÉMENT BERGER.

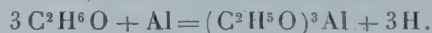
L'aluminium amalgamé possède la propriété de décomposer l'eau à froid, comme les métaux alcalins, lesquels, d'autre part, donnent des éthylates en réagissant sur l'alcool. En outre, MM. Gladstone et Tribe ont obtenu l'éthylate d'aluminium en distillant dans le vide, après l'avoir chauffé quelque temps à 270° , le produit de la réaction de l'aluminium sur l'alcool, en présence d'iode. Sur ces données, nous avons formé l'hypothèse qu'il serait possible de préparer cet éthylate en faisant réagir l'aluminium amalgamé sur l'alcool, dans des conditions convenables.

En chauffant l'aluminium amalgamé avec de l'alcool absolu, nous avons obtenu un dégagement d'hydrogène et nous avons pu, ensuite, précipiter dans le liquide une petite quantité d'alumine. Mais la réaction est faible et l'on peut se demander si elle n'a pas lieu aux dépens de quelques traces

d'humidité subsistant dans les produits mis en œuvre plutôt qu'aux dépens de l'alcool.

Il n'en est pas de même si l'on fait réagir l'aluminium amalgamé sur de l'alcool absolu contenant un peu d'éthylate de sodium.

Nous procédons en faisant dissoudre dans l'alcool un peu de sodium ; puis nous y introduisons des lames d'aluminium, amalgamées par immersion dans une solution saturée de bichlorure de mercure et soigneusement essuyées et séchées avec un linge au sortir de cette solution. Quelques bulles d'hydrogène commencent à se dégager à froid. En chauffant sous réfrigérant à reflux, le dégagement d'hydrogène devient vif. Après un certain temps, un précipité gris se forme. Il est constitué d'un peu d'alumine, due sans doute à des traces d'humidité ; d'éthylate d'aluminium qui se dépose parce que le liquide s'en est saturé et de fins globules de mercure qui proviennent de la désamalgamation progressive de l'aluminium. On pousse la réaction jusqu'à ce que l'alcool soit bien saturé d'éthylate, c'est-à-dire jusqu'à ce que le précipité soit en quantité notable. On filtre sur plaque de Witt ; car autrement la filtration est lente et expose le produit à l'humidité atmosphérique qui le décompose. Le liquide filtré est de l'alcool aluminé analogue à l'alcool sodé. Par évaporation dans le vide on peut isoler, à l'état solide, l'éthylate résultant de la réaction



Dans cette réaction, l'éthylate de sodium paraît jouer, avec le mercure, le rôle d'agent catalytique. Une forte proportion de sodium facilite la réaction ; mais alors on obtient un mélange d'éthylate de sodium et d'éthylate d'aluminium au lieu d'obtenir ce dernier à peu près pur.

L'éthylate d'aluminium tel que nous l'avons obtenu, soit à l'état solide, soit en solution dans l'alcool, est très sensible à l'eau qui le décompose avec formation d'alumine et régénération de l'alcool. Aussi importe-t-il d'éviter l'humidité dans tout le cours des opérations. Des quantités, même légères, d'eau en compromettent le succès. Dans ce cas, dès le début de la réaction, un précipité d'alumine se dépose ; en même temps l'aluminium se désamalgame rapidement et la réaction s'arrête.

L'éthylate d'aluminium solide est décomposable par la chaleur.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la présence du gallium dans les aluminums du commerce et sa séparation.* Note de MM. CH. BOULANGER et J. BARDET, présentée par M. A. Haller.

Le gallium a été isolé, en 1875, de la blende de Pierrefitte, par Lecoq de Boisbaudran qui, un an plus tard, avec M. Jungfleisch parvint à en extraire 62^g en partant de 4300^{kg} de minerai.

Depuis, divers expérimentateurs ont reconnu la présence, en proportion variable, de ce métal dans la plupart des minerais de zinc. M. G. Urbain⁽¹⁾, entre autres, a signalé une soixantaine de gisements de blendes contenant du gallium dans ces recherches spectrographiques sur le germanium.

M. A. de Gramont nous a dit avoir remarqué la présence du gallium dans les feldspaths de nombreuses roches.

L'un de nous⁽²⁾ a également constaté sa présence dans un grand nombre d'eaux minérales.

Ce métal paraît donc extrêmement répandu dans la nature.

Ayant eu à examiner spectrographiquement plusieurs échantillons d'aluminium du commerce, nous avons constaté la présence constante des trois raies du gallium $\lambda 2874,35$; $\lambda 2943,77$; $\lambda 2944,29$. Ces raies avaient une intensité telle que nous nous sommes demandé si ce métal n'accompagnait pas l'aluminium en quantités dosables, et nous en avons tenté la séparation.

A cet effet, nous avons attaqué par l'acide chlorhydrique 1^{kg},700 d'un aluminium que nous avions à notre disposition. Nous avons séparé les différents métaux qu'on rencontre toujours dans l'aluminium, tels que Cu, As, Sb, Sn, Pb, Zn, Fe, Na, Si, etc., par des traitements appropriés, c'est-à-dire par l'hydrogène sulfuré, soit en liqueur chlorhydrique, soit en liqueur acétique.

En répétant ces traitements trois fois, il ne nous restait plus que le gallium avec un peu de fer entraîné. Une dernière attaque par la potasse à l'ébullition a éliminé complètement le fer.

Nous avons recueilli ainsi 0^g,3895 de galline Ga^2O^3 , soit 0^g,017 pour 100 de gallium métal par rapport à l'aluminium employé.

Cette galline a été examinée au spectrographe à prisme de quartz, en usage au laboratoire de M. G. Urbain, et nous avons pu constater la pureté du produit obtenu.

Comme vérification de l'origine de ce corps, nous avons examiné plusieurs échantillons de bauxite, minerai ordinairement utilisé, et nous y avons retrouvé les raies indiquées plus haut. Ces résultats, rapprochés de ceux de M. A. de Gramont, laissent à supposer que le gallium accompagne toujours l'aluminium dans la nature.

(¹) G. URBAIN, *Analyse spectrographique des blendes* (Comptes rendus, t. 149, 1909, p. 602).

(²) J. BARDET, *Étude spectrographique des eaux minérales françaises* (Comptes rendus, t. 157, 1913, p. 224).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une famille de phosphures métalliques dérivés du phosphure d'hydrogène P^5H^3* . Note de MM. R. BOSSUET et L. HACKSPILL, présentée par M. Le Chatelier.

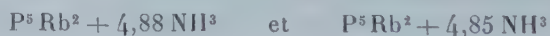
Lorsque l'on considère les innombrables phosphures métalliques qui ont été décrits, on est surpris de ne pouvoir en grouper un certain nombre de formule analogue, en une même famille, comme cela est facile pour les sulfures par exemple. Il faut faire une exception, cependant, en faveur de PNa^3 et PK^3 dérivés de PH^3 et découverts par M. Joannis ⁽¹⁾ et aussi des quatre phosphures alcalins de formule P^5M^2 décrits dans une Note précédente ⁽²⁾.

L'action de l'ammoniac liquide, dont il n'avait alors pas été question, a fourni depuis des résultats intéressants que nous croyons utile de mentionner aujourd'hui.

Du phosphure de rubidium P^5Rb^2 placé dans une ampoule de verre dans laquelle on fait circuler du gaz ammoniac reste absolument inaltéré; mais si l'on vient à liquéfier l'ammoniac, on obtient une solution jaune de même apparence qu'une solution d'acide picrique dans l'eau et absolument limpide.

Par évaporation aux environs de -18° , le résidu solide est constitué par de beaux cristaux jaunes, transparents, qui semblent octaédriques; ces cristaux, en revenant à la température ordinaire, s'effleurissent en perdant de l'ammoniac et le phosphure reprend l'aspect amorphe.

Deux analyses de cristaux faites en pesant le phosphure seul, puis l'ampoule renfermant le phosphure et le gaz ammoniac abandonné par les cristaux au moment de leur décomposition, et enfin l'ampoule vide, ont donné les résultats suivants :



Il est donc permis d'admettre que la formule des cristaux est



En possession d'une dissolution de phosphure alcalin, il était naturel de tenter la double décomposition de ce corps avec les sels métalliques.

Les nitrates sont solubles dans l'ammoniac; le seul inconvénient qu'ils présentent parfois, c'est d'être très difficiles à obtenir anhydres.

Des solutions parfaitement limpides d'azotates de baryum, de strontium, de calcium, d'argent, de cuivre, de plomb, successivement mélangées à une solution de phosphure

⁽¹⁾ JOANNIS, *Comptes rendus*, t. 119, 1894, p. 557.

⁽²⁾ HACKSPILL et BOSSUET, *Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 209.

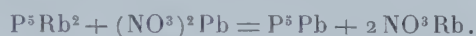
de rubidium, ont fourni des précipités jaunes pour les alcalino-terreux, brun pour l'argent, noirs pour les autres métaux.

Malheureusement les lavages à l'ammoniac devaient être faits en vase clos et à basse température, ils étaient longs et pénibles, car la plupart des précipités obtenus, à l'exception du phosphure de plomb, ne se déposaient que lentement; de plus, leur grande oxydabilité augmentait les difficultés de l'analyse.

Des résultats assez satisfaisants ont pu cependant être obtenus avec le plomb. Le précipité, pesé dans l'acide carbonique sec, fut attaqué en tube scellé par l'eau régale faible, le plomb dosé à l'état de sulfate et le phosphore à l'état de phosphate ammoniac-magnésien. Voici les nombres obtenus :

	Analyse 1.	Analyse 2.	Calculé pour P^5Pb .
Plomb.....	57,91	57,57	57,19
Phosphore.....	41,27	41,31	42,81

On peut donc représenter la réaction par l'équation suivante :



On ne connaissait jusqu'à ce jour aucune combinaison du plomb et du phosphore. Le phosphure de plomb est un corps noir amorphe; examiné au microscope, il semble parfaitement homogène. Chauffé dans le vide, il abandonne du phosphore vers 400° sans fondre; dans un courant d'hydrogène, la décomposition commence beaucoup plus bas; mais dans les deux cas, il faut monter à 500° pour chasser tout le métalloïde et obtenir finalement des globules de plomb fondu. Il peut brûler spontanément à l'air. L'eau l'attaque très lentement, les acides sulfurique et chlorhydrique étendus donnent du phosphure d'hydrogène solide et du sulfate ou chlorure de plomb. L'acide azotique donne de l'acide phosphorique et du nitrate de plomb.

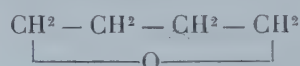
En résumé, les phosphures alcalins P^5M^2 peuvent former des phosphures ammoniacaux cristallisés et solubles dans l'ammoniac liquide. Ils peuvent, à cet état, donner lieu à de doubles décompositions avec les sels métalliques dissous dans le même solvant. De ces réactions résultent des précipités de phosphures dont la couleur varie avec le métal étudié, et dont la formule doit être d'une façon générale P^5M , analogue à celle du phosphure de plomb P^5Pb qui a été analysé. Tous ces composés peuvent être considérés comme des sels de l'acide P^5H^2 , qui n'est autre que le phosphure d'hydrogène solide de Le Verrier, comme l'un de nous l'a démontré ⁽¹⁾.

(1) L. HACKSPILL, *Comptes rendus*; t. 156, 1913, p. 1466.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation d'un alcool secondaire dérivé du furfurol en présence du nickel.* Note de M. **ROGER DOURIS**, présentée par M. Haller.

Dans une précédente Note ⁽¹⁾ j'ai montré que, lors de l'hydrogénation catalytique, en présence de nickel, de certains alcools secondaires α -éthyléniques de la série aliphatique, il y a déshydratation de l'alcool, puis hydrogénation du carbure éthylénique formé; finalement, il y a production de la fonction carbure saturé là où était une fonction alcoolique.

Il m'a paru intéressant d'étendre les résultats obtenus à des composés hétérocycliques, tels que les alcools secondaires dérivés du furfurol, et de voir si l'on obtiendrait des carbures dérivés du tétrahydrofurfurane ou oxybutane



A la vérité, le cas avait été résolu pour le furfurol lui-même par Padoa et Ponti ⁽²⁾; ils obtinrent :

- 1° L' α -méthylfurfurane mélangé de méthyltétrahydrofurfurane;
- 2° Le tétrahydro- α -méthylfurfurane;
- 3° La méthylpropylcétone;
- 4° Le pentanol-2.

Je me suis alors adressé à l'éthylfurfurylcarbinol $\text{C}^1\text{H}^3\text{O}.\text{CHOH}.\text{C}^2\text{H}^5$. Ce composé avait été déjà préparé par A. Pawlinoff et G. Wagner ⁽³⁾ au moyen du furfurol et du zinc-éthyle à une époque où les composés de M. Grignard étaient inconnus. Je me suis assuré que ces composés permettaient de le préparer avec la même facilité que l'alcool isoamylé de M. Grignard ⁽⁴⁾.

L'emploi d'un excès de composé organomagnésien, dans le but de provoquer la formation du carbure de déshydratation, n'a pas conduit au résultat désiré; on n'obtient encore que l'alcool secondaire. Ce dernier est un liquide incolore légèrement sirupeux, d'une odeur très faible, bouillant

⁽¹⁾ R. DOURIS, *Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 55.

⁽²⁾ PADOA et PONTI, *Att. Accad. Linc.*, t. XV (2), 1906, p. 610-615.

⁽³⁾ A. PAWLINOFF et G. WAGNER, *D. ch. G.*, t. XVII, 1884, p. 1869.

⁽⁴⁾ V. GRIGNARD, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXIV, 1901.

à 89° - 90° sous 22^{mm} , ou 79° - 80° sous 16^{mm} ; $d_4^0 = 1,0628$; $d_4^{19} = 1,0452$, donnant une coloration verte sous l'influence d'une trace d'acide minéral.

La transformation de cet alcool en phényluréthane et en sulfophényluréthane a échoué, de même que l'obtention de son éther acétique. MM. Pawlinoff et G. Wagner avaient déjà mentionné l'impossibilité d'obtenir l'éther acétique du même alcool par l'anhydride acétique.

L'hydrogénation de l'éthylfurfurylcarbinol se réalise, si on le fait passer lentement (6 gouttes à la minute) à 175° , avec de l'hydrogène, sur du nickel réduit de l'oxyde au-dessous de 270° . Le liquide visqueux à peine odorant est transformé en un liquide mobile, complexe, d'une odeur forte et pénétrante contenant des parties assez volatiles et de l'eau. Ce produit est desséché sur du sulfate de sodium anhydre; on effectue un premier fractionnement dans le vide sous 40^{mm} . Dans le but d'avoir une saturation complète, les fractions inférieures sont soumises de nouveau à l'hydrogénation à la température de 115° , les fractions supérieures sont traitées par l'hydrogène sur le nickel à la température primitive (175°).

Le fractionnement sous des pressions différentes donne les portions suivantes :

1° Éb. 127° - 130° sous la pression atmosphérique; liquide mobile, d'une odeur menthée très agréable. Un grand nombre d'analyses permettent de considérer cette fraction comme un mélange contenant principalement du propyloxybutane $\text{C}^4\text{H}^7\text{O} \cdot \text{C}^3\text{H}^7$ et du propyloxybutadiène $\text{C}^4\text{H}^5\text{O} \cdot \text{C}^3\text{H}^7$;

2° Éb. 140° - 150° sous la pression atmosphérique; liquide également odorant, contenant de la dipropylcétone $\text{C}^3\text{H}^7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^3\text{H}^7$ qu'on extrait à l'état de semicarbazone (f. 132°);

3° Éb. 87° - 90° sous 15^{mm} ; liquide incolore légèrement sirupeux, d'odeur très faible; produit principal de la réaction. C'est l'alcool saturé ou éthyltétrahydrofurfurylcarbinol $\text{C}^4\text{H}^7\text{O} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$ ($d_4^0 = 1,0051$) $d_4^{20} = 0,9869$; ne se colorant pas sous l'influence d'une trace d'un acide minéral;

4° Éb. 110° - 120° sous 15^{mm} ; fraction très sirupeuse, peu abondante, qui cristallise dans le réfrigérant et dont l'odeur, quoique faible, rappelle un peu celle des produits de tête.

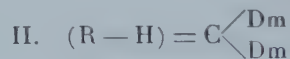
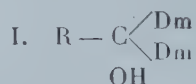
L'acétylation y décèle la présence d'un glycol $\text{C}^7\text{H}^{16}\text{O}^2$ qui résulterait de la persistance de la fonction alcool secondaire de l'alcool précédent et d'une autre fonction alcool créée au cours de l'hydrogénation aux dépens du chaînon oxygéné.

La formation des carbures de tête ainsi que celle de la dipropylcétone par ouverture de la chaîne sont des résultats en conformité avec ceux obtenus par Padoa et Ponti. De plus le changement de saturation de l'alcool se traduit par une assez curieuse propriété. Il a été impossible, jusqu'à ce jour, d'obtenir l'éther acétique de l'éthylfurfurylcarbinol; véritable anomalie puisqu'on a obtenu aisément les éthers acétiques des homologues supérieurs propylfurfurylcarbinol, isoamylfurfurylcarbinol. Or, après saturation du

noyau diéthylénique du furfurole, l'éther acétique de l'alcool éthylé, $C^4H^7O \cdot CH(CO^2CH^3)C^2H^5$, s'obtient avec la plus grande facilité. C'est un liquide incolore plus mobile que l'alcool, d'une odeur faible bouillant à 90° - 91° sous 12^{mm} ; $d_4^0 = 1,0334$; $d_4^{16} = 1,0149$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Leucobases et colorants du diphenyléthylène (VII) : Action des magnésiens d'iodures de méthyle et d'éthyle sur la cétone de Michler.* Note de M. P. LEMOULT, transmise par M. Jungfleisch.

L'action sur la cétone de Michler des magnésiens dérivés des chlorures, bromures et iodures alcooliques primaires et secondaires, a conduit dans la très grande majorité des cas, non pas à des dérivés alcooliques (formule I), mais à des composés éthyléniques provenant de leur anhydrisation (formule II).



Dm = $C^6H^4N(CH^3)^2$ (Freund et Mayer, Busignies, Wahl et Meyer, Lemoult).

Cependant l'action des magnésiens de CH^3I et C^2H^5I mérite de retenir encore l'attention, car les résultats obtenus diffèrent et parfois se contredisent suivant les auteurs; les uns (ce Recueil, t. 149, 1909, p. 348, et *Berichte*, t. XXXIX, 1906, p. 117) ont obtenu uniquement les deux corps éthyléniques :



à tel point que Freund et Mayer, qui cherchaient à préparer les carbinols, ont abandonné cette réaction qui ne les leur fournissait point. D'autres, en particulier Fecht (*Berichte*, t. XL, 1907, p. 3893), prétendent avoir obtenus les carbinols, par exemple $CH^3 - C(OH)(Dm)^2$ sous formes d'aiguilles incolores fondant à 152° , cristallisant dans l'alcool, le benzène ou l'éther de pétrole, mais perdant facilement son eau quand on le distille, et fournissant alors le carbure III fondant à 124° ; ce carbinol donnerait avec l'acide acétique concentré une coloration bleue intense que l'eau ferait disparaître; de même, un de mes collègues m'avait informé qu'il confirmait ces résultats; il pensait avoir préparé deux carbinols, celui qui dérive de CH^3I fondant à 152° et celui d'iodure d'éthyle fondant à 125° ; il tenait pour exacte l'opinion de Fecht. Ce collègue ayant eu l'obligeance de m'apporter les produits qu'il avait obtenus, je pus lui montrer qu'ils étaient tous deux des mélanges contenant de la cétone de Michler et soit le carbure III, soit le carbure IV, la proportion de cétone étant au moins 74 pour 100 dans le premier cas et 54 pour 100 dans le second; la séparation se fait par

dilution progressive dans l'eau d'une solution faite primitivement dans l'acide acétique concentré; la cétone précipite à l'état cristallisé et les liqueurs filtrées donnent, par action de l'ammoniaque, les deux carbures.

Il est bien probable que le soi-disant carbinol de Fecht, qui est censé lui aussi fondre à 152° , n'est qu'un mélange analogue à ceux que j'ai examinés; mais n'ayant pas pu m'en assurer directement, j'ai cru nécessaire de refaire une série d'essais minutieux pour voir si l'on pourrait, en suivant les indications de Fecht, isoler le composé $\text{CH}^3 - \text{C}(\text{OH}) = (\text{Dm})^2$, dont la formation est extrêmement probable au cours de la réaction étudiée. Ces indications (*loc. cit.*, p. 3902) ne sont pas très détaillées, mais la prescription la plus importante est d'introduire dans la solution étherée du magnésien la cétone de Michler préalablement dissoute dans le benzène, ce qui d'ailleurs est beaucoup plus commode que d'introduire cette cétone sous forme de poudre. La réaction terminée et après action ménagée de l'eau acidulée, les produits obtenus se trouvent répartis : pour une faible portion dans la liqueur acide, pour la portion principale dans une liqueur éthéro-benzénique. Celle-ci, évaporée très doucement, donne des dépôts successifs cristallisés et finalement une masse pâteuse incristallisable que l'on met en solution acétique aqueuse à froid et qui va rejoindre la liqueur acide déjà obtenue; par dilution ou par neutralisation incomplète et ménagée (ce Recueil, t. 154, 1912, p. 1622), on sépare de la cétone de Michler inutilisée et l'on a une solution du carbure n° III. Les divers dépôts cristallins obtenus ci-dessus, repris par l'alcool ou le benzène, donnent finalement des cristaux qui tous s'identifient avec ce carbure éthylnique n° III; dans aucun cas je n'ai pu isoler de carbinol fondant à 152° ; il est vrai qu'à aucun moment, il n'a été mis à cristalliser des mélanges du carbure III et de cétone de Michler.

La réaction conduit pourtant à des observations assez curieuses. Si, en effet, on réunit les différents liquides qui ont cessé de déposer des cristaux du carbure III et si l'on élimine les solvants à température ordinaire, il reste une huile noire, épaisse, où l'on pouvait espérer trouver le carbinol cherché. Il n'en est rien; cette huile, mise en contact avec de l'alcool bouillant, se résout en un corps solide blanc cristallin à peu près insoluble dans l'alcool, tandis que ce dissolvant se charge de nouvelles quantités de carbure éthylnique. La portion insoluble dans l'alcool se dissout dans le benzène avec une très grande facilité, et si l'on ajoute progressivement de l'alcool, on sépare par précipitations fractionnées, plusieurs fois répétées, trois composés solides, cristallisés, distincts les uns des autres, distincts du

carbure III et dont aucun n'est le carbinol cherché, puisqu'aucun d'eux ne contient d'oxygène. Ces trois composés sont les suivants :

1° Corps formé de très belles aiguilles très légèrement jaunâtres ou à peine colorées, atteignant parfois 1^{cm} de longueur, fondant à 157°-158° et dont l'analyse a donné : C pour 100 : 81,11, H pour 100 : 8,28 et N pour 100 : 10,57, ce qui correspond à la formule $C^{18}H^{22}N^2$, c'est-à-dire à celle du composé $CH^2 = C(Dm)^2$, mais la cryoscopie donne un poids moléculaire double; c'est donc un dimère de la première des leucobases du diphenyl-éthylène;

2° Corps formé de paillettes jaunâtres fondant à 227°, dont l'analyse a donné : C pour 100 : 82,62, H pour 100 : 7,96, N pour 100 : 9,35 et 9,42 et qui est très nettement basique, comme d'ailleurs le suivant;

3° Cristaux jaunes fondant à 274° et dont l'analyse a donné : C pour 100 : 81,76, H pour 100 : 8,15 et N pour 100 : 10,05.

Je me propose de continuer l'étude de ces trois composés, qui ne se forment d'ailleurs qu'en très faibles quantités; avec 67^g de cétone de Michler, dont on récupère 17^g non utilisés, on obtient 35^g de carbure III et un total de 10^g des trois autres produits, dont 6^g pour le premier d'entre eux.

Avec l'iodure d'éthyle je n'ai pas trouvé non plus le carbinol, pas plus d'ailleurs que les produits qui correspondraient aux trois corps que je viens de signaler; l'opération conduit uniquement au carbure n° IV



avec un excellent rendement de 90 pour 100, puisque 67^g de cétone (dont on retrouve 17^g) donnent 48^g à 50^g de carbure IV.

Donc si les carbinols (formule I) se forment transitoirement au cours de deux réactions étudiées, le procédé de Fecht ne permet pas de les isoler et les indications publiées sur le composé $CH^3 - C(OH)(Dm)^2$ se rapportent sans doute à des mélanges; la coloration bleue passagère, attribuée par Fecht à ce carbinol, se produit tout aussi bien avec les carbures éthyléniques III et IV quand ils sont rigoureusement purs.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'existence d'un composé cyanique dans une Papavéracée* (*Papaver nudicaule* L.). Note de M. MARCEL MIRANDE, présentée par M. Guignard.

Le *Papaver nudicaule* L. est un gracieux Pavot qui croît dans les régions boréales arctiques, en Sibérie, à l'Himalaya et qui comprend trois races principales (*P. radicum* Rottböll, *P. xanthopetalum* Fedde, *P. rubro-aurantiacum* Fedde). Introduit il y a quelques années dans certains jardins alpins de Suisse, à la *Linnæa* à Bourg Saint-Pierre, à la *Rambertia* aux Rochers de Naye, le *P. nudicaule* s'est hybridé avec le *P. alpinum* L. et a donné un grand nombre de variétés dont les teintes fondamentales des fleurs sont le jaune, le rouge orangé et le blanc. Les feuilles de ces hybrides sont beaucoup plus grandes que celles du *P. alpinum* et du *P. nudicaule* typiques et sont remarquables par l'extrême variation de leurs découpures. Je cultive ce *Papaver* hybride au jardin alpin du Lautaret (2075^m), dépendance de l'Université de Grenoble. J'ai laissé ces pavots aux teintes variées se multiplier librement par graines dans tout le jardin dont ils constituent l'un des plus gracieux ornements.

J'ai constaté la présence, dans cette plante, d'une substance qui, sous l'influence d'une enzyme agissant à la façon de l'émulsine et contenue aussi dans la plante, se décompose en donnant, entre autres produits, de l'acide cyanhydrique.

Les feuilles de la plante rapidement hachées et contusées, mises en macération dans un peu d'eau, puis distillées à la vapeur, donnent un distillat qui accuse toutes les réactions caractéristiques de l'acide cyanhydrique et dans lequel on peut doser cet acide. J'ai effectué un certain nombre de dosages par la méthode de Liebig et par celle de Fordos et Gélis, dans le courant des mois d'août et de septembre. Le distillat contient la même quantité d'acide, que la macération ait été faite avec ou sans adjonction d'émulsine ou de lait d'amandes, ce qui prouve que la plante contient suffisamment d'enzyme pour hydrolyser le composé cyanique.

Voici les résultats de 14 dosages effectués, du 20 au 24 août, sur autant de *Papaver nudicaule* cultivés au Lautaret, exprimés en gramme et pour 100 parties de feuilles fraîches :

<i>Plantes à fleurs.</i>						Moyenne.
Jaunes...	0,0108	0,0054	0,0045	0,0037	0,0012	0,0051
Rouges...	0,0052	0,0039	0,0036	0,0015	0,0014	0,0031
Blanches..	0,007	0,0034	0,0016	0,0014		0,0033

On voit que la teneur en acide cyanhydrique de ces 14 plants, croissant sur un sol de même nature, dans un espace très limité, est variable. Les termes extrêmes sont 1^{es} et 7^{ms}.

Le 11 septembre, trois plants de fleurs de couleurs différentes, croissant à proximité les uns des autres, ont donné : plant à fleurs jaunes, 0,0027; plant à fleurs rouges, 0,0016; plant à fleurs blanches, 0,0016.

Les chiffres ci-dessus montrent que ce sont les plants à fleurs jaunes qui contiennent le plus d'acide cyanhydrique; la quantité d'acide est à peu près la même pour les plants à fleurs rouges et les plants à fleurs blanches.

J'ai cultivé à Grenoble du *P. nudicaule* au moyen de graines récoltées au Lautaret et dans d'autres régions. Le 22 août, deux plants à fleurs jaunes, issus de graines du Lautaret, contenaient 0^{es},0099 et 0^{es},009; un plant à fleurs rouges contenait 0^{es},0074. Un plant à fleurs blanches, issu de graines récoltées à Leide (Jardin botanique), contenait 0^{es},0032. Ce sont encore les plants à fleurs jaunes qui contiennent le plus d'acide cyanhydrique.

Il semble que plus la plante se rapproche du type *nudicaule* pur, plus elle contient d'acide cyanhydrique. C'est ainsi qu'un plant à fleurs rouges, récolté au Jardin alpin suisse de la *Thomasia* (Pont de Nant), plant plus rapproché du type pur que ceux du Lautaret, contenait 0^{es},0152 d'acide. J'ai cultivé à Grenoble du *P. nudicaule* provenant de graines récoltées au Jardin botanique d'Albano (Suède). Ces pavots se rapprochaient davantage du type pur que ceux du Lautaret. Ils étaient aussi plus riches en acide. Un pied jaune, notamment, contenait, le 22 août, 0^{es},0105.

J'ai dit plus haut que ces pavots, que l'on continue de désigner sous le nom de *P. nudicaule*, sont des hybrides du *nudicaule* et de l'*alpinum*. J'ai analysé plusieurs échantillons de *P. alpinum* provenant des Jardins alpins du Lautaret et de Pont de Nant : ces plantes n'ont pu donner la moindre trace de bleu de Prusse. Ceci nous permet de penser que le composé cyanique est contenu dans le *P. nudicaule* et non dans le *P. alpinum*. Je n'ai pu analyser, faute de matériaux, le *P. nudicaule* pur; des graines de *P. radicum* (une des races du *nudicaule*), qui m'ont été envoyées du Groënland, ne m'ont pas donné, cette année, la récolte que j'espérais.

Les caractères morphologiques d'un individu ne sont que la traduction sensible à nos yeux des caractères chimiques de son plasma vivant; si les caractères intimes de la substance vivante nous échappent, les produits élaborés par elle constituent déjà des caractères profonds de cette substance. On conçoit donc tout l'intérêt que présente, au point de vue de la connaissance générale de l'hybridation et de l'hérédité, l'étude des produits élaborés

par le protoplasme et que l'analyse peut saisir. C'est le cas de l'acide cyanhydrique dans les formes nombreuses provenant des croisements du *P. nudicaule* et du *P. alpinum*. L'extrême variation que l'on constate dans les caractères morphologiques de ces formes est corrélative d'une grande variation dans la teneur en acide cyanhydrique, teneur dont l'étude raisonnée serait, semble-t-il, pleine d'intérêt.

Notons en terminant qu'on ne connaissait encore aucune Papavéracée à acide cyanhydrique. Le *Papaver nudicaule* constitue donc le premier cas connu d'une nouvelle famille de plantes contenant cette substance.

PHYSIOLOGIE. — *De l'élimination des matières colorantes artificielles par la mamelle.* Note de MM. P. SISLEY et Ch. PORCHER, présentée par M. E. Roux.

Le lait est le produit de sécrétion d'une glande qui, admirablement différenciée au point de vue de la chimie physiologique, fonctionne dans des conditions d'équilibre que met nettement en valeur l'existence de nombreuses constantes révélées tant par l'analyse physico-chimique que par l'analyse chimique.

Cette glande construit, aux dépens des principes que lui amène le sang (principes neutres, peut-on dire, puisque ce sont les mêmes qui vont aux tissus les plus différents), les édifices moléculaires si caractéristiques du lait : caséine pour les matières protéiques, lactose pour les matières hydrocarbonées, glycérides à acide volatiles solubles pour les matières grasses, citrates pour les matières salines.

L'épithélium mammaire fait donc un choix entre les substances que lui amène le sang. Nous en concluons, tout de suite, qu'il doit opposer de la résistance à se laisser traverser par le premier composé venu, ce qui nous incite à admettre que son rôle comme émonctoire ne doit pas être aussi important qu'on pourrait le croire sans examen plus approfondi.

Dans le but de justifier une telle hypothèse, nous avons pensé qu'il serait fort intéressant de voir comment se comporterait la mamelle vis-à-vis de certaines matières colorantes artificielles, non toxiques, au pouvoir colorant considérable.

Nos expériences, qui ont été effectuées sur la chèvre et la chienne, ont utilisé l'uranine, la rhodamine, le bleu de méthylène, le ponceau cristallisé et le diméthylamino-azobenzène.

Expériences avec l'uranine. — I. Une chèvre, en pleine lactation, possède un chevreau âgé de 8 jours; elle reçoit par la *sonde gastrique* 0^g,50 d'uranine à 9^h du matin. Le chevreau, auquel on fait têter au biberon le lait de sa mère, est séparé de celle-ci et placé dans une cage différente.

Ni le lait examiné à intervalles réguliers à partir du moment de l'ingestion de la matière colorante, ni l'urine du chevreau ne contiennent la moindre trace de matière colorante.

II. Mêmes résultats avec une *ingestion* de 2^g d'uranine.

III. Une chèvre reçoit 1^g d'uranine en *injection dans la jugulaire*; les résultats obtenus sont identiques à ceux des expériences I et II.

Dans ces expériences, le rein et la muqueuse intestinale ont été les seules voies d'élimination de l'uranine; la mamelle n'a rien laissé passer. Quand on connaît la puissance colorante de l'uranine, un tel résultat est peut-être fait pour surprendre: la moindre trace de matière colorante, qui eût franchi la barrière des acini glandulaires, aurait suffi à signaler objectivement sa présence dans le lait. Or, il n'en a rien été. La conclusion à tirer de ces deux expériences, dont l'une, celle (III) dans laquelle l'uranine (1^g) fut injectée dans la jugulaire, particulièrement sévère et significative; est que la mamelle peut s'opposer absolument au passage de certaines substances.

Expérience avec la rhodamine B. — IV. Une chèvre, ayant deux petits, reçoit, par la sonde gastrique, 2^g de rhodamine B, à 9^h du matin.

Le premier lait, recueilli à 10^h, est coloré en rose, celui de 12^h l'est davantage; mais, à partir de ce moment et rapidement, la coloration va en diminuant.

Les chevreaux, qui ont bu, au biberon, le lait de leur mère, émettent des urines légèrement teintées en rose.

La proportion de rhodamine trouvée dans le lait, eu égard au poids de matière colorante administrée, est extrêmement faible; mais si petite qu'elle soit, on la retrouve cependant presque tout entière dans l'urine des chevreaux et ainsi nous saisissons, objectivement et chimiquement, le passage d'une substance étrangère ingérée par la mère, dans l'urine de l'enfant, le lait de celle-là servant d'intermédiaire.

Expériences avec le bleu de méthylène. — V. Une chèvre, ayant un chevreau, reçoit un gramme de bleu de méthylène pur (chlorhydrate) par la *sonde gastrique*.

Ni le lait, ni l'urine du chevreau qui a bu celui-ci ne contiennent de bleu de méthylène ou de leuco-dérivé.

VI. A une autre chèvre, on *injecte dans la veine trois grammes* de bleu de méthylène, à 14^h. On recueille à 15^h, à 16^h et à 19^h, en tout 230^{cm}³ de lait légèrement teinté de bleu qu'on fait boire au chevreau; dans ce lait, il y a 0^g,01 de bleu, le $\frac{4}{300}$ de la quantité administrée à la mère.

Dans l'urine du chevreau, on décèle des traces de colorant à l'état de leuco-dérivé.

Il a fallu une imprégnation très massive de l'organisme par le bleu de méthylène, pour forcer le passage au niveau de la mamelle et laisser transsuder par l'épithélium des acini de celle-ci une très faible quantité de la couleur: ce que nous n'avions pu obtenir auparavant avec l'ingestion de 1^g de la même couleur.

Expérience avec le ponceau cristallisé. — VII. A une chèvre, on donne 3^e de ponceau cristallisé par la sonde stomacale, on recueille les urines et l'on traite le lait des 24 heures qui suivent.

Le lait ne contient ni ponceau, ni produits en dérivant.

Expériences avec le diméthylamino-azobenzène. — VIII. Une chienne, ayant un petit, reçoit dans sa soupe 1^e de diméthylamino-azobenzène. Quelques gouttes de lait recueillies, une heure après, prennent une belle coloration rose vif après addition d'une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique; elles contiennent donc de la matière colorante.

IX. Une chèvre reçoit 1^e de diméthylamino-azobenzène, dissous dans de l'huile, par la sonde gastrique à 9 heures. Le lait recueilli à divers moments de la journée ne rosit pas sous l'action de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Le lendemain, on administre encore 1^e. Le premier lait, recueilli 3 heures après, prend une faible teinte rose après addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique; mais celui qu'on traite ensuite ne se colore plus dans les mêmes conditions.

Le troisième et le quatrième jour, on observe les mêmes faits après l'administration de 1^e de matière colorante.

L'élimination par la mamelle est donc fugace et, pour l'observer, il faut répéter les doses. En effet, on ne la constate pas le premier jour où la chèvre ingéra 1^e de la matière colorante en question; elle n'est décevable, après ingestion de la même dose, que le deuxième jour.

X. Chez une autre chèvre, comme chez la précédente, une seule ingestion de 1^e resta également sans effet vis-à-vis du lait.

Pour obtenir le passage de la matière colorante dans le lait après une seule administration, il faut augmenter les doses.

La matière colorante s'est éliminée ici principalement par le beurre du lait, ce qui tient vraisemblablement à sa nature basique, alors que les substances antérieurement étudiées ont pris la voie du sérum.

Des faits que nous venons d'exposer découlent des conclusions qui viennent corroborer et renforcer celles qu'on avait pu tirer d'expériences antérieures analogues effectuées en partant des composés minéraux ou organiques les plus divers (¹).

Quand des matières tinctoriales très diffusibles, d'un pouvoir colorant considérable, administrées à des doses telles qu'on pourrait colorer avec celles-ci des centaines de mètres cubes d'eau, sont arrêtées par l'épithélium mammaire ou ne passent au travers de celui-ci qu'à l'état de traces, il faut bien reconnaître à cet épithélium la propriété de sélectionner, peut-on dire, les molécules qui lui sont apportées par le courant sanguin. Cette sélection

(¹) Voir le travail d'un élève de l'un de nous, H. DÉCHAVANNE, *Du passage des substances médicamenteuses et toxiques dans le lait* (Thèse de Lyon, 1909).

n'est pas parfaite, c'est un fait que certaines des expériences ci-dessus ne mettent pas en doute, mais elle ne s'en exerce pas moins à un tel degré qu'on doit considérer l'épithélium sain des acini mammaires comme un filtre qui, lorsqu'il n'est pas tout à fait électif, oppose, ainsi que nous l'avons déjà dit plus haut, une véritable résistance au passage de certaines molécules qui tendent à franchir la barrière épithéliale.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse biochimique d'un sucre du groupe des hexobioses, le gentiobiose*. Note de MM. EM. BOURQUELOT, H. HÉRISSEY et J. COIRRE, transmise par M. Jungfleisch.

Le gentiobiose est un hexobiose de même formule brute que le sucre de canne, $C^{12}H^{22}O^{11}$; il donne, par dédoublement, deux molécules d'un même sucre, le glucose *d*. Il a été obtenu pour la première fois par Em. Bourquelot et Hérissé (1901), au cours de l'hydrolyse incomplète du gentianose, hexotriose contenu dans la racine fraîche de gentiane : le gentianose, traité par l'invertine ou par l'acide sulfurique très dilué (2 pour 1000) bouillant, se scinde en effet en lévulose d'une part, et en gentiobiose d'autre part. Ce dernier sucre est, à son tour, hydrolysé, si on le traite par l'acide sulfurique à 3 pour 100 bouillant ou par l'émulsine des amandes qui contient une *gentiobiase* ⁽¹⁾.

Étant données les propriétés du gentiobiose, il nous a paru que l'étude de sa synthèse biochimique, fondée sur la réversibilité des actions fermentaires, pourrait être abordée avec profit, en utilisant précisément, comme moyen de synthèse, l'émulsine agissant sur le glucose *d* dans des conditions appropriées. A vrai dire, la synthèse biochimique d'hexobioses ou de polyoses divers, au moyen des ferments solubles, a déjà été tentée par plusieurs auteurs (Croft-Hill, Emmerling, Em. Fischer, E.-F. Armstrong, etc.); ces diverses recherches n'ont pas réussi, en ce sens que les produits obtenus, d'ailleurs insuffisamment caractérisés, se sont montrés différents de ceux dont on prévoyait la synthèse.

Dans cet ordre de recherches, la question de la plus ou moins grande facilité d'extraction du sucre éventuellement produit a une importance

(1) La plus grande partie des recherches effectuées par Em. Bourquelot et H. Hérissé sur ce sujet se trouve rassemblée dans le Mémoire suivant : *Recherches sur le gentianose* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXVII, 1902).

pratique capitale; pour ce qui est du gentiobiose, comme ce sucre est infermentescible par la levure de bière haute, on conçoit que, même formé en présence d'un grand excès de glucose, il puisse être facilement débarrassé de celui-ci par cette levure elle-même.

En fait, nous sommes parvenus à préparer le gentiobiose par voie de synthèse biochimique, et à l'isoler à l'état complètement pur. Nous avons fait sur ce sujet un très grand nombre d'expériences dont les résultats n'ont jamais été discordants, de telle sorte que nous pouvons dire qu'à l'heure actuelle les conditions expérimentales sont fixées d'une façon suffisamment précise, pour pouvoir permettre de toujours reproduire, à coup sûr, la synthèse biochimique du gentiobiose, que nous allons rapidement décrire.

Si l'on fait agir, à la température du laboratoire, de l'émulsine des amandes ($0^g, 25$ à $0^g, 50$ pour 100^{cm^3}) sur les solutions aqueuses concentrées de glucose d (40^g à 50^g pour 100^{cm^3}), additionnées soit de thymol, soit de phénol, soit de toluène, on constate qu'il se fait graduellement un abaissement notable de la rotation droite primitive de ces solutions. Celles-ci, après avoir ainsi subi l'action de l'émulsine, sont chauffées pour détruire ce ferment, puis diluées et traitées par la levure de bière haute. Lorsque la fermentation est arrêtée, on constate que la liqueur est restée réductrice et a conservé un léger pouvoir rotatoire droit. Par chauffage avec l'acétate de phénylhydrazine, on observe la formation d'une osazone soluble à chaud, se précipitant par refroidissement. Sous l'influence de l'acide sulfurique dilué bouillant, on voit s'accroître la rotation droite de la liqueur, en même temps que le pouvoir réducteur; il en est de même par action de l'émulsine.

Ces résultats indiquent nettement qu'il s'est produit, par synthèse biochimique sous l'influence de l'émulsine des amandes, un ou plusieurs polyoses réducteurs infermentescibles par la levure haute, hydrolysables par les acides minéraux étendus et bouillants et par l'émulsine des amandes. Le gentiobiose et le cellose rentrent dans cette catégorie de polyoses; l'indice de réduction enzymolytique trouvé est intermédiaire entre ceux de ces deux sucres, mais se rapproche beaucoup plus de celui du gentiobiose que de celui du cellose.

Nos efforts, dans le présent travail, ont été dirigés vers l'extraction du gentiobiose; ce n'est qu'après un certain nombre d'essais, nous conduisant à des produits plus ou moins souillés de matières minérales, que nous sommes parvenus à obtenir à l'état pur ce sucre, dont la formation apparaissait à peu près certaine d'après les résultats précédents :

1000^{cm³} d'une solution contenant 50g de glucose pour 100^{cm³} ($\alpha = +50^{\circ}30'$, $l = 2$) ont été additionnés de 5g d'émulsine et de 5g de toluène, puis conservés à 15°-20°, pendant 1 mois, en agitant deux à trois fois par jour. La rotation était tombée à $+44^{\circ}12'$.

La solution a été alors chauffée, filtrée, diluée et soumise à la fermentation par la levure de bière haute. La liqueur fermentée, neutralisée par le carbonate de calcium, a été complètement évaporée sous pression réduite. L'extrait résiduel a été traité à l'ébullition à reflux, à trois reprises par l'alcool à 95° et à trois reprises par l'alcool à 90° (150^{cm³} de dissolvant chaque fois). Les liqueurs de chaque traitement, filtrées après refroidissement, étaient amorcées avec du gentiobiose. Après environ 3 semaines, les liqueurs ont été décantées, séparées par filtration des produits cristallisés riches en cendres qui s'y étaient formés, puis réamorcées avec du gentiobiose. Après 6 semaines, on a recueilli les nouveaux cristaux formés (8g environ), qu'on a purifiés par recristallisation dans l'alcool à 90°.

Le produit obtenu, après essorage et dessiccation à l'air, de saveur amère, présentait toutes les propriétés du gentiobiose :

Point de fusion. — Sur le bloc, le produit fond entre 191° et 194°, exactement comme du gentiobiose provenant d'hydrolyse du gentianose.

Pouvoir réducteur. — 1g de produit réduit comme 0g,604 de glucose.

Pouvoir rotatoire. — Le corps possède la multitrotation; la solution, d'abord lévogyre, devient droite, puis se fixe après quelques heures.

$$\alpha_D = +10^{\circ},37 \quad (t = 16^{\circ}) \quad (\nu = 15^{\text{cm}^2}, l = 2, p = 0^{\circ},6022; \alpha = +50' = +0^{\circ},833).$$

Hydrolyse par l'acide sulfurique à 3 pour 100. — 10^{cm³} d'une solution contenant 0g,2007 de produit, hydrolysé dans ces conditions, à 110°, pendant 3 heures, donnaient : $\alpha = +2^{\circ}12'$ ($l = 2$) (théorie pour l'hydrolyse complète donnant deux molécules de glucose : $+2^{\circ}13'$).

En outre, le dosage accusait la présence de 0g,213 de sucre réducteur exprimé en glucose (théorie : 0g,211). L'extrait provenant de la liqueur hydrolysée, après neutralisation, cristallisait en masse sur amorce de glucose.

Hydrolyse par l'émulsine. — Une solution contenant également 0g,2007 de produit pour 10^{cm³}, traitée par l'émulsine, accusait après 6 jours une rotation de $+2^{\circ}6'$.

La synthèse du gentiobiose constitue le premier exemple de l'obtention par voie biochimique d'un polyose pur et nettement défini; elle permet d'entrevoir la possibilité de nombreuses autres synthèses du même ordre dans le groupe des polysaccharides.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la phylogénie de la couronne des molaires de mastodondes et d'éléphants*. Note (1) de M. SABBA STEFANESCU.

G. Cuvier (2) a observé que la couronne des molaires du grand mastodonte est divisée, par des vallées transverses, en un certain nombre de collines parallèles et que « chaque colline est divisée elle-même, par une échancrure, en deux grosses pointes ».

Cuvier a observé, en outre, que les cônes de la couronne des molaires du mastodonte à dents étroites sont « accompagnés d'autres cônes plus petits sur leurs côtés ou dans leurs intervalles ».

Ces deux sortes de caractères ont été réunis, par des paléontologistes tels que Zittel (3), dans la diagnose du genre *Mastodon* : « Une entaille médiane partage chaque colline transversale, et par suite toute la couronne dentaire, suivant la longueur, en deux moitiés et des tubercules intermédiaires se développent dans le fond des vallées transversales. »

A la suite de mes recherches, je puis affirmer que de pareils caractères existent aussi dans la couronne des molaires du genre *Elephas*.

I. Il est vrai que l'entaille médiane longitudinale, qui divise la face de trituration des molaires de *Mastodon*, manque chez la plupart des espèces de *Stegodon* et chez toutes les espèces d'*Elephas*, mais chez ce dernier genre une entaille médiane longitudinale divise chaque crête transversale, et par suite toute la face radicale de la couronne, suivant la longueur, en deux moitiés.

II. Les espaces remplis de dentine qui séparent les crêtes de la face radicale sont les bases des lames de la couronne.

Le plan de l'entaille médiane longitudinale de la face radicale divise chacun de ces espaces en deux moitiés homologues aux deux tubercules qui composent chaque colline de la couronne des molaires du grand mastodonte.

Il s'ensuit que la couronne des molaires de *Mastodon* et d'*Elephas* est construite d'après le même plan : deux rangées longitudinales de tubercules, séparées par une entaille médiane, située dans le plan de symétrie longitu-

(1) Présentée dans la séance du 13 octobre 1913.

(2) *Recherches sur les ossements fossiles*, 1821.

(3) *Traité de Paléontologie*, 1894.

dinale, chez le *Mastodon* sur la face de trituration et chez l'*Elephas* sur la face radicale de la couronne.

III. Les murs qui divisent les fonds des vallées de la couronne des molaires d'*Elephas* sont homologues aux tubercules intermédiaires qui se développent dans les vallées des couronnes des molaires du mastodonte à dents étroites.

Les digitations adventives, les pustules, les plis et en général toutes les irrégularités plus ou moins proéminentes, produites par la surface des lames et les fonds de vallées de la couronne des molaires d'*Elephas*, sont homologues aux petits cônes qui accompagnent les collines des molaires du même mastodonte.

M. A. GUÉPIN adresse une Note intitulée : *Prophylaxie des calculs uriques de la vessie*.

A 4 heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures et demie.

G. D.

ERRATA.

(Séance du 13 octobre 1913.)

Note de M. Dima, Sur l'essai photo-électrique des composés métalliques :

Page 590, dans le titre, au lieu de B.-A. Dima, lire G.-A. Dima.
